

N° attribué par la bibliothèque

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

**THESE**

**pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR DE L'INPG**

**Spécialité : Electrochimie**

**Préparée au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces**

**dans le cadre de l'Ecole Doctorale Matériaux et Génie des Procédés**

**présentée et soutenue publiquement**

**par**

**Manuel Maréchal**

**Le 8 décembre 2004**

**Polyélectrolytes pour piles à combustible :  
outils et méthodes de caractérisation**

**Directeurs de thèse : Jean-Yves Sanchez  
Jean-Paul Diard**

**JURY**

**M<sup>me</sup> Deborah Jones  
M. Daniel Lincot  
M. Jean-Yves Sanchez  
M. Jean-Paul Diard  
M. Gérard Gebel  
M. Xavier Boutin**

**Présidente et Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Co-encadrant  
Examineur  
Examineur**



**Présidente et Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Directeur de thèse**  
**Co-encadrant**  
**Examineur**  
**Examineur**





## Remerciements

Ce travail effectué au sein du centre de Recherche et Développement SAGEM d'Argenteuil et du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces à Saint Martin d'Hères fut l'occasion de nombreuses rencontres. Cette page est l'occasion de remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail :

- Les relecteurs principaux du manuscrit dont le souvenir est le plus proche reçoivent toute ma gratitude pour avoir accompli cette tâche ingrate mais nécessaire. Ainsi Jean-Louis Souquet n'a pas ménagé sa peine, sans relâche, perspicace et dans la sérénité. Jean-Claude Leprêtre n'a pas hésité à consciencieusement désamorcer certains passages de la partie concernant les molécules modèles. Jean-Paul Diard a relevé les points durs qui après discussions laissaient place à la possible perfectibilité de la mise en forme. Nos discussions, sûrement trop rares, furent riches en enseignements à tout point de vue. Fannie Alloin n'a pas désavoué ce qui l'a caractérise par de lourdes relectures rapides, justes et clairvoyantes. Sa présence, continue, discrète et efficace a souvent été une aide et un soutien de tous les jours.
- Jean-Yves Sanchez pour le temps passé au sein de l'équipe Electrolytes Solides Amorphes et qui m'a placé dans une situation difficile et passionnante au milieu de différents partenaires et différentes cultures qui ont irrigué ce travail et ma construction personnelle. Sa confiance et son soutien ont été des éléments moteurs de ces années.
- Xavier Boutin pour son accueil au sein de son équipe dans l'URD7 à Argenteuil aux côtés de Romain Gaillard, Jean-Luc Bergamasco et Mariane Guerois. Je remercie tout le personnel technique et administratif pour leur aide, Chloé Malot et Brigitte Fourcade en particulier avec une mention particulière pour Alain Ringuet et Christian Lucas pour leur professionnalisme et la qualité des relations humaines que nous avons entretenues.
- La bienveillance et la capacité de dialogue d'Eric Vieil durant le temps passé au sein du laboratoire qu'il dirige. Je remercie aussi tout le personnel technique et administratif du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces et tout particulièrement Denise Foscallo pour son aide continue et sa bonne humeur,
- Déborah Jones pour avoir accepté de présider le jury de thèse et pour avoir rapporter ce travail de façon constructive, Daniel Lincot pour son rapport et ses remarques

perspicaces et sa convivialité, et Gérard Gebel pour ses précieuses remarques et les fructueuses discussions que nous avons eu par la suite,

- Mon compagnon de bureau, Jacques Guindet dont la température constante tempérait la mienne et dont j'ai pu profité de toutes les facettes : informaticien, relecteur, enseignant, programmeur, chanteur, bricoleur, etc. et ceux de thèse que j'ai côtoyé et qui m'ont apporté leur soutien et leur amitié : Audrey, Johanna, Michael, France, Christophe, Samir, Ludovic et Eric,
- Les différents partenaires des projets EcoPAC et MicroPAC pour nos discussions et la qualité des rapports qui en sont nés,
- La montagne et tous ceux qui l'ont parcouru avec moi dont Jeroen pour sa motivation de tous les instants et pour les grandes réalisations qui remettaient tout à leur juste valeur,
- Ma famille, en particulier mes parents pour leur soutien tout au long de ce parcours, et Claire dont la présence rassurante ne rencontra pas beaucoup d'échos face à la persévérance et le perfectionnisme des mois de rédaction.

J'oublie sûrement certaines personnes qui par un geste ou une discussion ont apporté bien plus que l'acte, qu'ils reçoivent encore une fois mes sincères remerciements.

---

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>ABREVIATIONS ET ANNOTATIONS .....</b>	<b>5</b>
<b>ABREVIATIONS DE MOLECULES, POLYMERES ET CHARGES .....</b>	<b>5</b>
<b>POLYMERES CITES .....</b>	<b>7</b>
 <b>A LES POLYELECTROLYTES POUR PILES A COMBUSTIBLE.....</b>	 <b>17</b>
<b>I GENERALITES .....</b>	<b>17</b>
I <sub>1</sub> Utilisation des polyélectrolytes.....	17
I <sub>2</sub> Les piles à combustibles.....	17
I <sub>3</sub> Les membranes échangeuses de protons.....	21
<b>II CONDUCTION IONIQUE DES MEMBRANES .....</b>	<b>24</b>
II <sub>1</sub> Capacité d'échange ionique (CEI), gonflement ( $\tau$ ) et teneur en eau ( $\lambda$ ).....	24
II <sub>2</sub> Conductivités .....	25
<b>III PROPRIETES THERMIQUES .....</b>	<b>30</b>
III <sub>1</sub> Dégradation des polyélectrolytes.....	30
III <sub>2</sub> Température de transition vitreuse des polyélectrolytes.....	34
<b>IV PROPRIETES MECANIQUES .....</b>	<b>36</b>
IV <sub>1</sub> Mesures mécaniques.....	36
IV <sub>2</sub> Propriétés annexes.....	39
<b>V PROPRIETES DE PERMEABILITE .....</b>	<b>41</b>
V <sub>1</sub> Coefficients de perméabilité aux gaz.....	41
V <sub>2</sub> Coefficient de perméabilité au méthanol et flux (crossover).....	43
<b>VI COMPORTEMENTS CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE .....</b>	<b>45</b>
VI <sub>1</sub> Stabilité chimique.....	45
VI <sub>2</sub> Comportement électrochimique .....	49
<b>VII COUTS, TOXICITE ET PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT .....</b>	<b>50</b>
VII <sub>1</sub> Coût des polyélectrolytes pour piles à combustible.....	50
VII <sub>2</sub> Toxicité et environnement .....	51
<b>VIII BILAN .....</b>	<b>53</b>
 <b>B MOLECULES MODELES .....</b>	 <b>55</b>
<b>I PRESENTATION .....</b>	<b>55</b>
I <sub>1</sub> Contexte.....	55
I <sub>2</sub> Synthèse.....	57
<b>II TEMPERATURES CARACTERISTIQUES .....</b>	<b>59</b>

II <sub>1</sub> Température de dégradation ( $T_d$ ) .....	59
II <sub>2</sub> Températures de fusion ( $T_f$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ ) .....	61
II <sub>3</sub> Conclusions .....	63
<b>III ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE</b> .....	<b>63</b>
III <sub>1</sub> Cadre de l'étude.....	63
III <sub>2</sub> Choix du solvant et de l'électrolyte support .....	64
III <sub>3</sub> Comportement électrochimique des molécules modèles .....	68
III <sub>4</sub> Etudes en présence de gaz.....	75
<b>IV CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>75</b>
 <b>C SULFONATION DES POLYSULFONES</b> .....	 <b>79</b>
I DETERMINATION DU TAUX DE SULFONATION .....	79
II COMPLEMENT SUR LES DOSAGES .....	100
III COUPLAGE MALLS/SEC : IMPACT DE LA SULFONATION SUR LE SQUELETTE D'UN POLYSULFONE.....	103
 <b>D SYSTEMES ELECTROLYTIQUES AVEC UN SUPPORT MICROPOREUX EN SILICIUM</b> .....	 <b>107</b>
DESCRIPTION DU PROJET.....	107
I MICROPOREUX IMPREGNES DE NAFION® .....	108
II INCORPORATION DE POLYELECTROLYTES AROMATIQUES NON FLUORES, DES POLYSULFONES SULFONES .....	110
III GREFFAGE DE FONCTIONS IONIQUES EN SURFACE DE LA POROSITE .....	113
IV IMPREGNATION AVEC DES POLYELECTROLYTES A BASE DE POLYSILOXANES .....	114
V ANALYSE APRES TESTS EN PILE DES ECHANTILLONS DE SILICIUM MICROPOREUX IMPREGNES DE POLYSULFONES UDEL® SULFONES .....	117
VI CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	119
VI <sub>1</sub> structures hybrides associant des ionomères à squelette carboné.....	119
VI <sub>2</sub> structures hybrides associant des ionomères à squelette polysiloxane.....	120
 <b>E MESURES DE CONDUCTIVITE</b> .....	 <b>121</b>
I CONDUCTION PROTONIQUE ET MESURES .....	121
I <sub>1</sub> Mécanismes de conduction.....	121
I <sub>2</sub> Systèmes de mesure .....	127
II LES CELLULES DE MESURES DE CONDUCTIVITE .....	129
II <sub>1</sub> Esprit et conception.....	129
II <sub>2</sub> Elaboration .....	130

III <sub>3</sub> Description.....	131
<b>III UTILISATION DU SYSTEME DE MESURE ET PRECISION .....</b>	<b>136</b>
III <sub>1</sub> Description du système complet de mesure .....	136
III <sub>2</sub> Traitement des spectres d'impédance.....	137
III <sub>3</sub> Paramètres géométriques .....	142
III <sub>4</sub> Fonctionnement global du système.....	146
<b>IV RESULTATS .....</b>	<b>149</b>
IV <sub>1</sub> Généralités .....	149
IV <sub>2</sub> Mesures de conductivités du Nafion®117 .....	150
IV <sub>3</sub> Mesures de conductivité de polysulfones sulfonés .....	152
IV <sub>4</sub> Utilisation des mesures de conductivité.....	161
<b>V CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>163</b>
 <b>F SYNTHESSES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	 <b>165</b>
<b>I SYNTHESSES.....</b>	<b>165</b>
I <sub>1</sub> Synthèse des molécules modèles et caractérisation par résonance magnétique nucléaire.....	165
I <sub>2</sub> Synthèse de polyélectrolytes à base de polysiloxanes.....	172
<b>II TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>176</b>
II <sub>1</sub> Calorimétrie différentielle à balayage.....	176
II <sub>2</sub> Analyse enthalpique différentielle (DSC) couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG) .....	176
II <sub>3</sub> Analyse enthalpique différentielle modulée (MDSC) .....	177
II <sub>4</sub> Etude électrochimique.....	178
II <sub>5</sub> Viscosimétrie capillaire .....	180
II <sub>6</sub> Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière .....	180
II <sub>7</sub> Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	183
II <sub>8</sub> Spectroscopie d'impédance .....	183
 <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	 <b>185</b>
 <b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	 <b>187</b>
 <b>ANNEXES .....</b>	 <b>205</b>
<b>ANNEXE 1 : CONDUCTIVITES .....</b>	<b>205</b>
Nafion®117 et autres membranes perfluorées.....	205
Polysulfones sulfonés .....	213
PEEK sulfonés .....	216
Polyphosphazènes.....	220
Polysiloxanes .....	222
Autres.....	222
Composites.....	224

---

Polyimides .....	229
<b>ANNEXE 2 : PLANS DES DIFFERENTS ELEMENTS DES CELLULES DE MESURE DE CONDUCTIVITE ET DES ELECTRODES .....</b>	<b>231</b>
<b>ANNEXE 3 : PREPARATION DE FILMS DE NAFION<sup>®</sup> CHARGES D'ACIDE PHOSPHATOANTIMONIQUE (H<sub>3</sub>) .....</b>	<b>233</b>

---

# INTRODUCTION

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués dans le cadre d'une thèse CIFRE en collaboration avec l'entreprise SAGEM. Ils s'intègrent dans deux programmes nationaux : EcoPAC et MicroPAC. Dans ces deux projets, le but était l'obtention de membranes échangeuses de protons pour piles à combustible.

Le projet EcoPAC avait pour objectif l'obtention par extrusion de films de polysulfones sulfonés préparés à partir des polysulfones Udel® et Radel® commercialisés par la société Solvay. La mise en forme de films par extrusion présente le double avantage d'être un procédé peu onéreux et de s'affranchir de l'utilisation de solvants.

Le but du projet MicroPAC<sup>1,2</sup> était d'intégrer une pile à combustible dans un système portable, téléphone par exemple<sup>1</sup>. Il était alors intéressant d'utiliser le silicium microporeux familier à l'industrie microélectronique. Pour rendre ce matériau conducteur ionique, des fonctionnalisations par greffage de fonctions ioniques sont envisagées. Une seconde voie explorée est l'introduction par capillarité de polyélectrolytes dans les micropores.

Ces travaux étaient bien sûr liés aux études en cours, aux compétences des différents partenaires et aux contraintes de temps des projets. Par souci de cohérence, nous n'avons présenté dans ce mémoire qu'une part de nos travaux.

Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique des différents électrolytes polymères utilisés dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Les propriétés importantes d'une membrane pour pile basse température sont présentées : la conductivité, les propriétés thermiques et mécaniques, la perméabilité et les comportements chimiques et électrochimiques. Pour chaque caractéristique, les membranes existantes sont comparées entre elles. Nous concluons ce chapitre en précisant d'autres paramètres, certes annexes, mais dont l'importance est croissante dans l'optique d'une production de masse, le coût, la toxicité et l'impact environnemental.

Les quatre chapitres suivants sont dans l'ordre des considérations à envisager pour l'élaboration d'une membrane, c'est-à-dire pour aller du matériau à l'objet, dans une vision linéaire de son évolution. Même si cette approche masque les retours inévitables entre caractérisation et conception.

Le choix d'un électrolyte polymère dépend des propriétés de la membrane obtenue après de longues mises au point des procédés de synthèse et mise en forme. Pour optimiser plus rapidement ce choix, nous avons développé une méthode de prévision du domaine d'électroactivité d'un polyélectrolyte par l'étude de molécules modèles. Cette dernière est développée dans le second chapitre. Les molécules modèles imitent les motifs de répétition

des polyélectrolytes alternatifs au Nafion®117 dont les polysulfones sulfonés utilisées dans les deux projets. Cette étude permet d'évaluer l'électroactivité potentielle d'un polyélectrolyte dans une pile à combustible à travers l'étude, par voltammétrie cyclique, de la molécule modèle qui lui correspond. Nous avons ainsi un outil efficace d'aide à la conception d'un polyélectrolyte, en amont de sa synthèse. Il faut noter que les molécules modèles permettent également d'estimer la température de début de dégradation thermique "réelle" des polymères.

Le troisième chapitre a pour objet la synthèse du polyélectrolyte. Nombre de candidats pour les piles à combustible sont issus de la modification chimique de polymères connus. Ainsi les polysulfones modifiés par sulfonation permettent l'incorporation de fonctions ioniques. Comme le montre notre étude bibliographique ils sont des candidats alternatifs sérieux au Nafion®. Le passage à un stade de préindustrialisation a amené à optimiser l'étape de sulfonation. Nous avons ainsi obtenu des taux de sulfonation reproductibles. Les dégradations accompagnant l'étape de modification chimique ont pu être diagnostiquées et corrigées en modifiant le protocole de sulfonation.

L'étape suivante consiste en la réalisation des membranes par extrusion pour les polysulfones sulfonés du projet EcoPAC et par la fonctionnalisation de microporeux de silicium pour le projet MicroPAC. Dans ce dernier cas, développé dans le quatrième chapitre, nous avons envisagé l'utilisation de supports de silicium microporeux pour la conception d'une micropile à combustible directement associé à un système microélectronique. Deux voies principales ont été développées, l'imprégnation du silicium poreux par capillarité avec des solutions de polyélectrolytes ou la fonctionnalisation de la surface des pores par greffage de groupes ioniques. La polymérisation de polyélectrolytes peut être réalisée in situ. Dans la première voie, le support microporeux apporte ses propriétés mécaniques, le polyélectrolyte ayant pour rôle d'assurer la conductivité et la perméabilité aux gaz. Dans la seconde, nous créons des fonctions silanols à la surface du silicium afin de greffer des molécules possédant le groupe  $-SO_3H$  assurant la conductivité ionique. Différents systèmes électrolytiques ont ainsi été validés. Nous avons testé une partie de ces systèmes en pile, seules des observations post mortem de systèmes complets Electrode/Membrane/Electrode (EME) sont présentées.

La cinquième partie du mémoire présente les mesures de conductivité de membranes sulfonées. Elles interviennent après les processus de synthèse et mise en forme et avant leur utilisation en pile. Une conductivité suffisante conditionne les performances ultérieures de la pile. L'étude des valeurs de conductivité dans la littérature révèle une dispersion importante. C'est pourquoi nous avons donc développé notre propre système de mesures de conductivité en enceinte climatique avec un système d'acquisition automatique des graphes d'impédance.



---

Pour une comparaison quantitative des performances, nous avons soumis les différentes membranes à un même protocole de mesure de conductivité. Nous avons ainsi réalisé des mesures avec une très faible erreur, de 30% pour la majorité des valeurs.



## Abréviations et annotations

ATG	Analyse ThermoGravimétrique
AFC	Alkaline Fuel Cell
CEI	Capacité d'Échange Ionique ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
DG	Degré de Greffage
DMA	Dynamical Mechanical Analysis
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DS	Degré de Sulfonation (pourcentage de motifs sulfonés)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (analyse enthalpique différentielle)
EME	système Electrode/Membrane/Electrode
EW	Equivalent Weight (g de polymère sec/mole de fonctions acides)
HR	Humidité Relative (en %)
HPA	HétéroPolyAcide
$\lambda$	Nombre de molécules d'eau par groupe acide ( $-\text{SO}_3\text{H}$ par exemple)
MALLS/SEC	Couplage Diffusion de la lumière multiangles/Chromatographie d'exclusion stérique (MultiAngle Laser Light Scattering/Size Exclusion Chromatography)
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MDSC	Modulated Differential Scanning Calorimetry
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PEMFCC	PolyÉlectrolyte/Mise en Forme/Conditions Climatiques
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
$\tau$	Taux de gonflement
$T_d$	Température de dégradation
$T_f$	Température de fusion
$T_g$	Température de transition vitreuse (glass transition)

## Abréviations de molécules, polymères et charges

Les noms sont donnés en anglais ou en français selon les abréviations ou noms les plus usuels.

BAPBDS	4,4'-Bis(4-Amino-Phenoxy)Biphenyl-3,3'-DiSulfonic acid
BAPFDS	9,9'-Bis(4-AminoPhenyl)Fluorene-2,7-DiSulfonic acid
BVPE	Bis(VinylPhenyl)Ethane

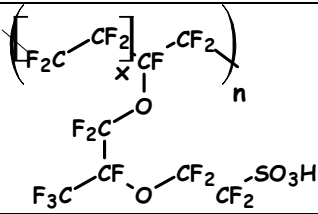
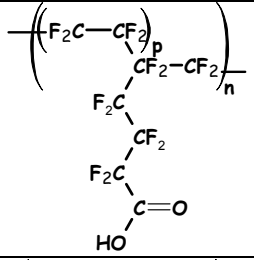
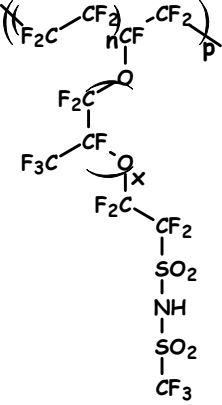
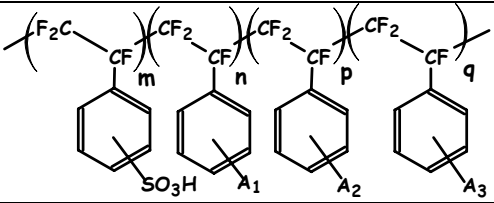
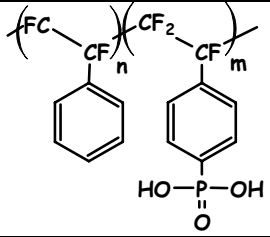
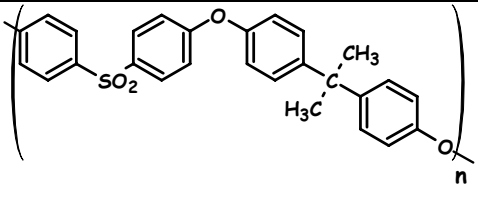
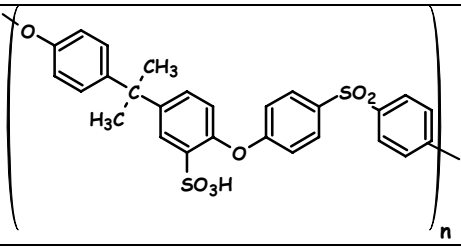
---

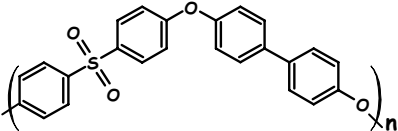
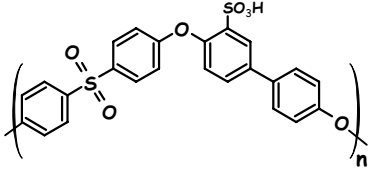
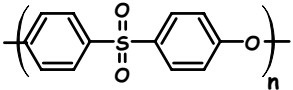
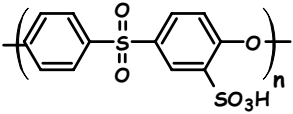
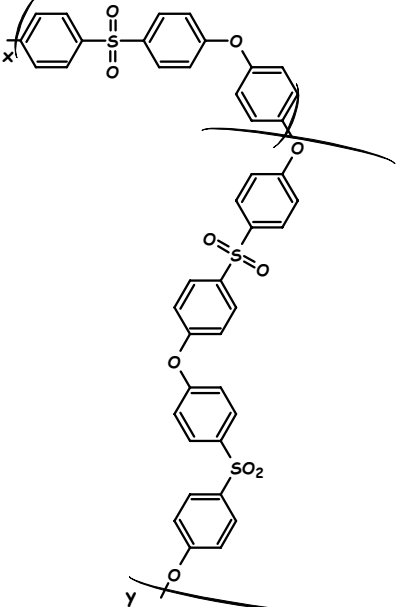
CMX <sup>3</sup>	polystyrène sulfoné réticulé avec du DVB (Tokuyama Soda CMX membrane)
CS	ChitoSane
DAPPS	3-(2',4'-DiAminoPhenoxy)Propane Sulfonic acid
DGME	DiéthylèneGlycolMonoéthylEther (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> )
DMAc	N,N-DiMéthylAcétamide
DMF	DiMéthylFormamide
DMSO	DiMethylSulfOxide
DVB	DiVinylBenzène
EPDM	Ethylene-Propylene-Diene terpolymer
ETFE	Ethylene-TetraFluoroEthylene
FEP	Poly(tétrafluoroEthylène-hexafluoroPropylène)
GPTS	3-GlycidoxyPropylTriméthoxySilane
HFP	HexaFluoroPropylène
NMP	N-Méthyl-2-Pyrrolidinone
NTDA	1,4,8-NaphtaleneTetracarboxylic DiAnhydride
ODA	4,4'-DiAminodiphénylether
ODADS	4,4'-DiAminodiphénylether-2,2'-DiSulfonic acid
PAAc	Poly(Acrylic Acid)
PAN	PolyAcryloNitrile
PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
PEDOT	Poly(3,4-EthylèneDiOxyThiophène)
PSSA	PolyStyrene Sulfonic Acid
PTFE	Poly(TétraFluoroEthylène)
PVdF	Poly(Vinylidène Fluoride)
PVdF-g-PSSA <sup>4</sup>	Poly(Vinylidène)-graft-PolyStyrene Sulfonic Acid
PVOH	Poly(Vinyl Alcohol)
PVS	PolyVinylSulfate
S-SEBS <sup>5,6</sup>	Sulfonated Styrene/Ethylene-Butylene-Styrene (polymère tribloc)
SPS	Sulfonated PhenyltriethoxySilane
TBAP	Tetra-n-ButylAmmonium Perchlorate
TEAP	TetraEthylAmmonium Perchlorate
TEOS	TétraEthOxySilane
THF	TétraHydroFurane
TMDES	1,1,3,3-TétraMéthyl-1,3-DiEthoxydiSiloxane

Charges minérales	
Laponite <sup>7,8</sup> (Southern Clay Co.)	$(\text{Na}_{0,7}^+[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{0,2}(\text{OH})_4])^{0,7-}$
MMT <sup>9</sup> MontMorillonite $\text{Na}^+$ -MMT (Southern Clay Co. <sup>8</sup> )	95 méq.g <sup>-1</sup>
m-MMT <sup>9</sup> MontMorillonite modifiée (dodecylamine-exchange montmorillonite)	
Zirconium isopropoxide (Alfa Co. Ltd) <sup>10</sup>	$[\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4-(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$
Hétéropolyacides	
acide hydrophosphorique <sup>11</sup>	$\text{H}_3\text{PO}_2$
acide orthophosphorique <sup>12,13</sup>	$\text{H}_3\text{PO}_4$
12-PhosphoTungstic Acid (PTA ou PWA) <sup>10,14-17</sup>	$(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O})$
PhosphoMolybdic Acid (PMA ou $\text{PMo}_{12}$ ) <sup>15,16,18</sup>	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
SilicoTungstic Acid (STA ou SiWA) <sup>15,17,19</sup>	$(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}, 4\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O})$
Acide phosphatoantimonique ( $\text{H}_3$ ) <sup>7,20-22</sup>	$\text{H}_n\text{Sb}_n\text{P}_2\text{O}_{(3n+5)}, x\text{H}_2\text{O} (n=1 \text{ et } 3)$
Zirconium Phosphate Sulfophenyl Phosphonate (ZrPSPPh1.5) <sup>23</sup>	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1,5}$
Zirconium Phosphate (ZrP) <sup>17,24</sup> $\alpha$ Zirconium Hydrogen Phosphate( $\alpha$ -ZrP) <sup>25</sup>	$(\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$

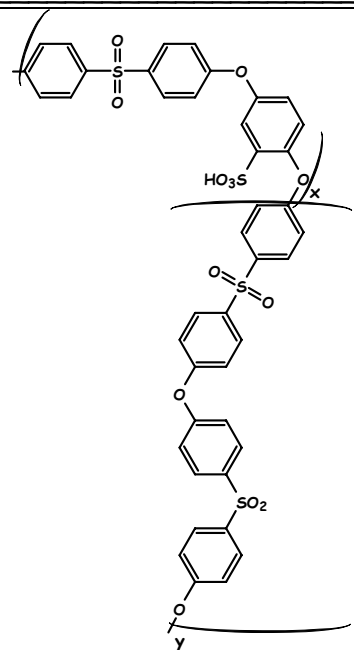
## Polymères cités

Nom et/ou abréviation (Fournisseur)	Formule développée plane
Aciplex-S <sup>26,27</sup> $n=0-2$ $m=2-5$	
Dow <sup>28</sup> (Dow Chemical) masse du motif de répétition 800 g.mol <sup>-1</sup> $x = 3-10$	

<p>Nafion® (Du Pont)<sup>27,29-33</sup>  N117,NR-N111, NR-N112, NE-112, NE-1135, NE-115, NE-117  <math>x = 6-10</math>  (11 <math>\Rightarrow</math> masse du motif de répétition 1100 g·mol<sup>-1</sup>  1, 2, 3.5, 5 et 7 <math>\Rightarrow</math> épaisseur en milliinchs)</p>	
<p>Flemion<sup>®27,34</sup></p>	
<p>Sulfonyl imide<sup>35</sup></p>	
<p>polytrifluorostyrène sulfoné  BAM3G<sup>36,37</sup>(Ballard Advanced Materials Corporation))  A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> = halogénoalcanes, O-R, CF=CF, CN, NO<sub>2</sub>, OH</p>	
<p>Polytrifluorostyrène phosphoné<sup>38</sup></p>	
<p>PSU<sup>7,20,39-41</sup>  Poly(arylene ether sulfone)  (Udel® P1700/3500, il y a different grades (categories)  selon les applications : longueur des chaînes, polymolécularité, etc. d'où le chiffre)</p>	
<p>PSU Udel® P1700/3500 sulfoné<sup>7,20,21,39</sup>  Bisphénol A Polysulfone sulfoné PSS</p>	

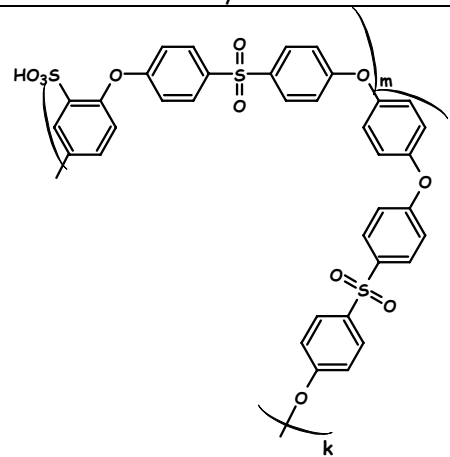
Polysulfone Radel®	
Polysulfone Radel® sulfoné	
Ultrason E®PolyEtherSulfone PES (BASF) <sup>39,42,43</sup> PES 5200P (Vitrex®)	
SPES <sup>39,42,43</sup>	
PEES <sup>44</sup>	

S-PEES<sup>44</sup>  
(Imperial Chemical Industries)

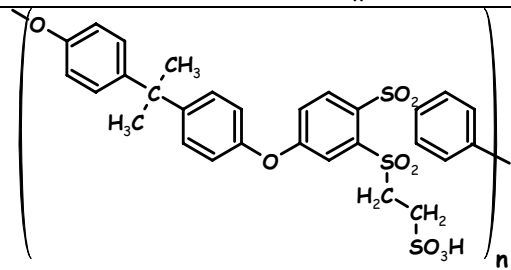


S-PEES (m:k)<sup>45</sup>

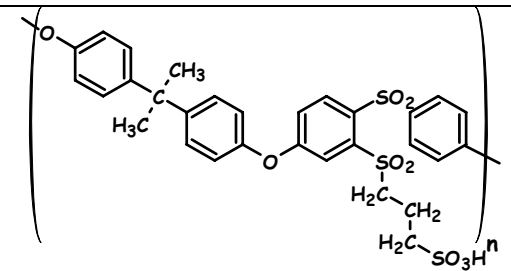
S-PEES	m:k
001	100:0
002	80:20
003	60:40
004	40:60
005	20:80



PSU-se<sup>46</sup>

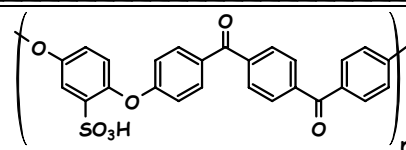


PSU-sp<sup>46</sup>

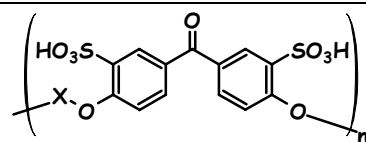




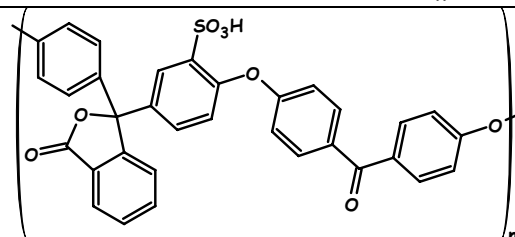
PSU-sb <sup>46</sup>	
PBPSH-XX <sup>40</sup> (n+m)/k=1,01 (en moles) XX=100n/(n+m)	
BPSH-X <sup>14,40</sup>	
Sulfonated poly(phenylene oxide) (SPPO) <sup>47,48</sup>	
PSU-sph (DS) <sup>49</sup>	
Poly(oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene) <sup>8,16,42,43,50,51</sup> Polyether(ether)ketone (PEEK) (Vitrex, ICI, Aldrich)	
SPEEK <sup>8,16,42,43,50,51</sup>	
SPEEK006 <sup>45</sup>	

SPEEK007<sup>45</sup>

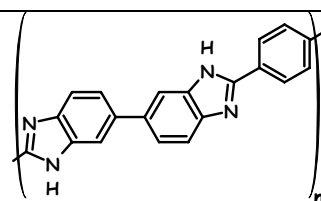
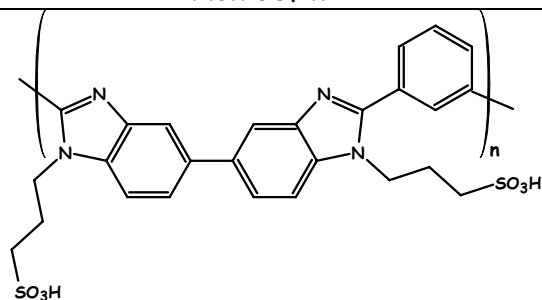
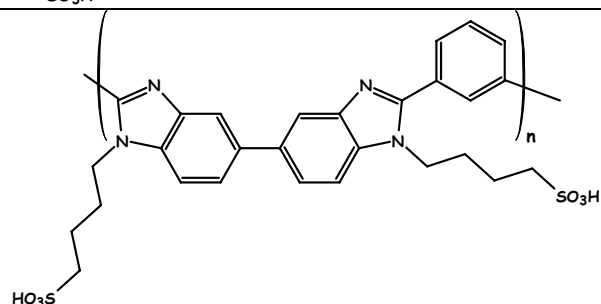
X				
SPEEK <sup>45</sup>	008	009	010	011



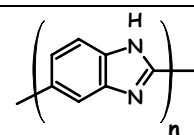
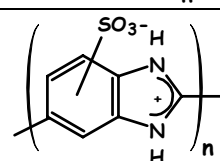
Sulfonated poly(oxa-p-phenylene-3,3-phtalido-p-phenylene-oxa-p-phenylene-oxy-phenylene)<sup>52</sup>  
PEEK-WC

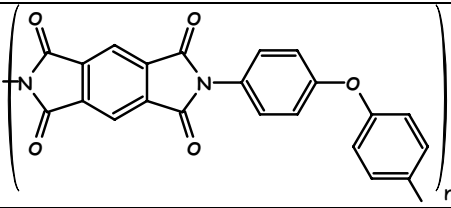
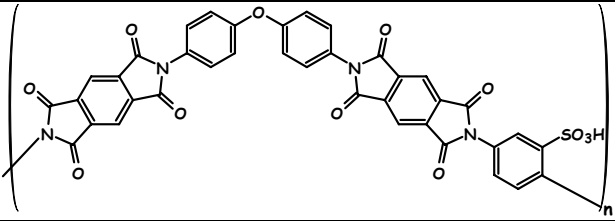
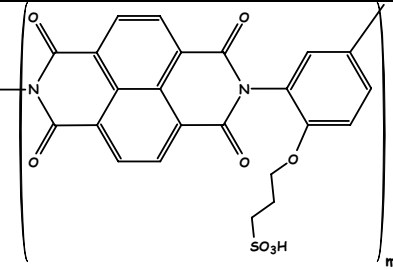
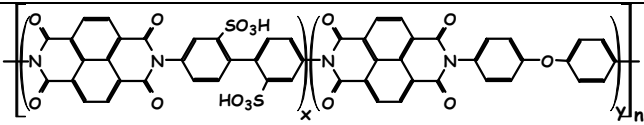
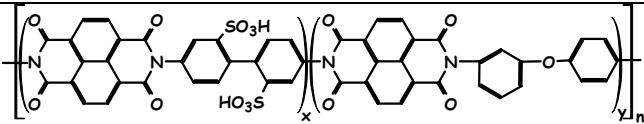
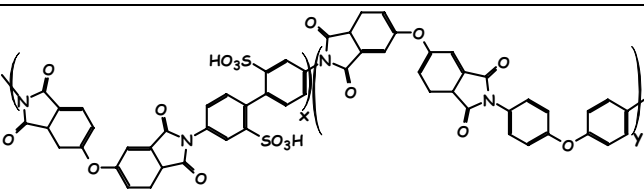
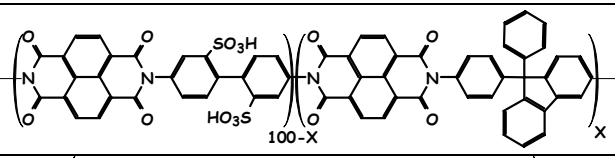
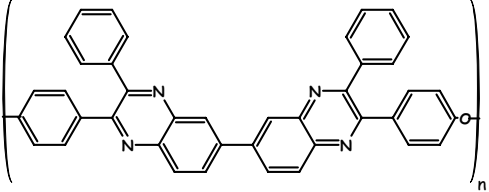
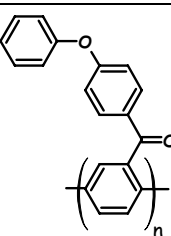


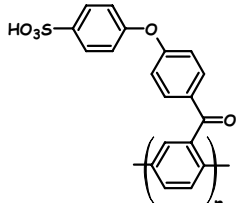
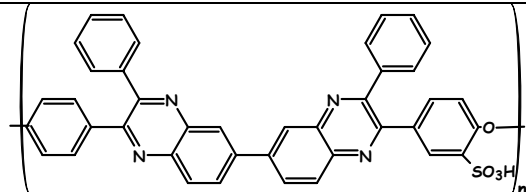
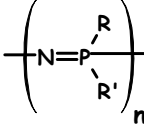
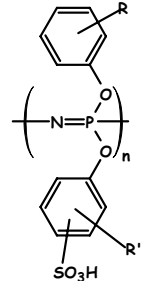
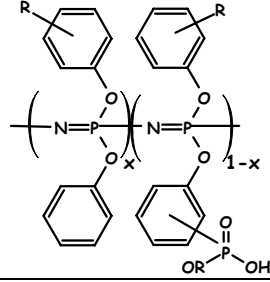
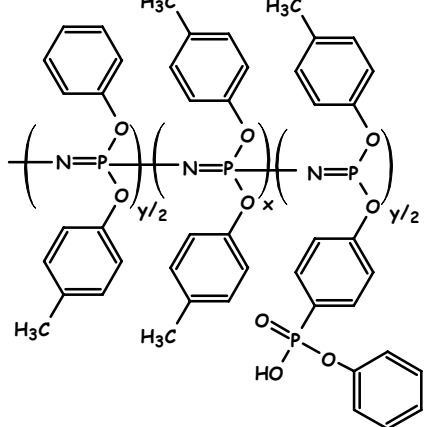
PolyBenzimidazole<sup>42</sup>  
PBI  
(Hoechst-Celanese)

SPBI<sup>42</sup>Non défini<sup>42</sup>PBI-PS (propanesultone)<sup>53</sup>PBI-BS (butane sultone)<sup>53</sup>

Poly(2,5-benzimidazole)<sup>18</sup>  
ABPBI

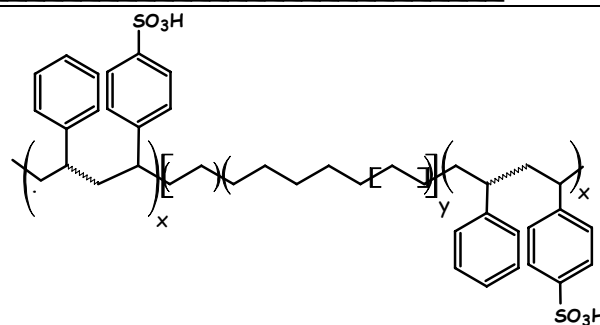
SABPBI<sup>18</sup>

<p>PolyImide (Kapton®)<sup>42</sup> PI (Dupont)</p>	
<p>SPI<sup>42</sup></p>	
<p>S-PI NTDA-DAPPS<sup>54</sup></p>	
<p>SP1<sup>55</sup> ou SPI 6-6<sup>56</sup></p>	
<p>SP2<sup>55</sup></p>	
<p>ODA SPI 5-5<sup>56</sup></p>	
<p>SPIH-X<sup>57</sup></p>	
<p>PolyPhenylQuinoxaline<sup>42</sup> PPQ (P. HERGENROTHER/NASA Langley)</p>	
<p>PPBP<sup>51</sup> Poly-X-2000 (Maxdem, Inc, USA)</p>	

S-PPBP <sup>51</sup>	
SPPQ <sup>42</sup> (BAM1G)	
Structure générale des PolyPhosphazènes PP	
Sulfonated Poly(aryloxyphosphazene) <sup>3,58,59</sup> S-PAOP (réticulable sous rayon $\gamma$ )	
phosphonated Polyphosphazene <sup>58</sup> P-PAOP (réticulable sous rayon $\gamma$ )	
Phosphonated Poly(aryloxyphosphazene) <sup>60</sup> P-PAOP	

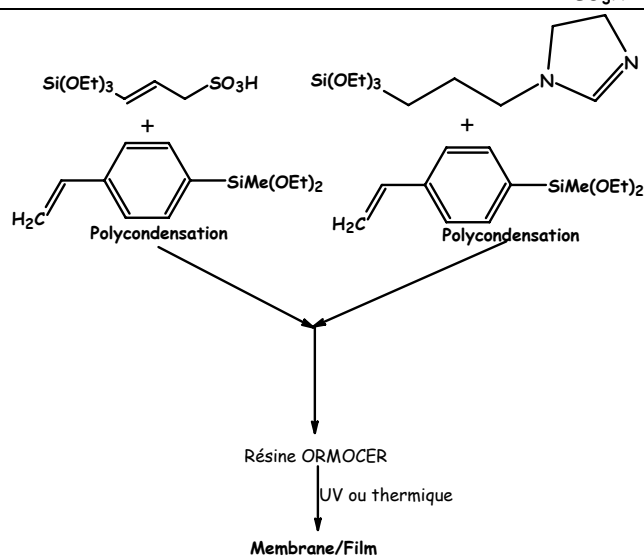
\*Tous les méthyles en position para. Pour les produits notés 4, les méthyles sont en position ortho.

Tribloc styrène/éthylène-butylène/styrène sulfoné  
(S-SEBS)<sup>5,6</sup>



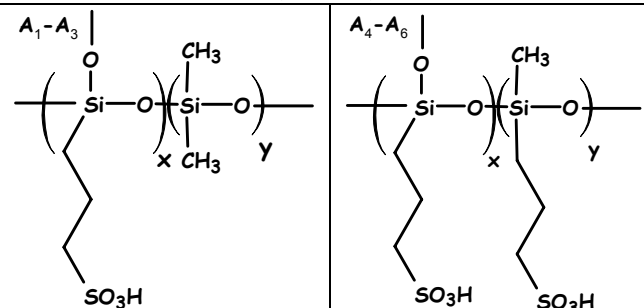
ORMOCER<sup>®61</sup>

(Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der Angewandten  
Forschunge. V. Germany)

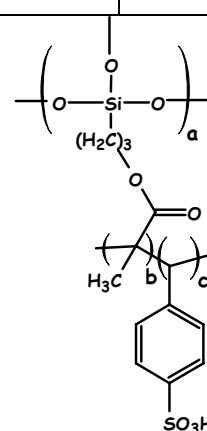


Polysiloxane sulfoné (à partir de mercapto (-SH))<sup>62</sup>

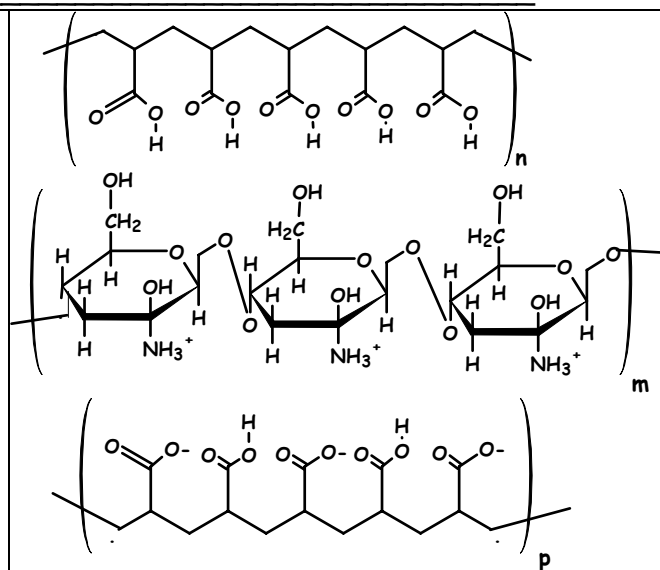
	x	y		x	y
A1	41	59	A4	54	46
A2	37	63	A5	69	31
A3	19	81	A6	43	57



BUV <sup>62</sup>	%Si	%S (de SO <sub>3</sub> H)
1	39	61
2	38	62
3	38	62
4	50	50



Complexe Chitosan (CS)/Poly(acrylic acid) (PAAc)<sup>63</sup>  
 PEC x/100-x (x% en poids de chitosan)  
 (Aldrich Chemical Co.)



# CHAPITRE A

## Les polyélectrolytes pour piles à combustible

<b>I GENERALITES</b> .....	<b>17</b>
I <sub>1</sub> Utilisation des polyélectrolytes .....	17
I <sub>2</sub> Les piles à combustibles .....	17
I <sub>3</sub> Les membranes échangeuses de protons .....	21
<b>II CONDUCTION IONIQUE DES MEMBRANES</b> .....	<b>24</b>
II <sub>1</sub> Capacité d'échange ionique (CEI), gonflement ( $\tau$ ) et teneur en eau ( $\lambda$ ) .....	24
II <sub>2</sub> Conductivités .....	25
<b>III PROPRIETES THERMIQUES</b> .....	<b>30</b>
III <sub>1</sub> Dégradation des polyélectrolytes .....	30
III <sub>2</sub> Température de transition vitreuse des polyélectrolytes .....	34
<b>IV PROPRIETES MECANIQUES</b> .....	<b>36</b>
IV <sub>1</sub> Mesures mécaniques .....	36
IV <sub>2</sub> Propriétés annexes .....	39
<b>V PROPRIETES DE PERMEABILITE</b> .....	<b>41</b>
V <sub>1</sub> Coefficients de perméabilité aux gaz .....	41
V <sub>2</sub> Coefficient de perméabilité au méthanol et flux (crossover) .....	43
<b>VI COMPORTEMENTS CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE</b> .....	<b>45</b>
VI <sub>1</sub> Stabilité chimique .....	45
VI <sub>2</sub> Comportement électrochimique .....	49
<b>VII COUTS, TOXICITE ET PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT</b> .....	<b>50</b>
VII <sub>1</sub> Coût des polyélectrolytes pour piles à combustible .....	50
VII <sub>2</sub> Toxicité et environnement .....	51
<b>VIII BILAN</b> .....	<b>53</b>





---

# A Les polyélectrolytes pour piles à combustible

## I Généralités

### I<sub>1</sub> Utilisation des polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères dont une partie ou la totalité des motifs comporte une ou plusieurs fonctions ioniques. Ils ont été l'objet de beaucoup d'attention ces dernières décennies car source de nombreuses utilisations<sup>64,65</sup> notamment de par leurs propriétés électrochimiques<sup>40</sup> et d'échange ionique. En effet, ces polymères ioniques sont employés pour le stockage d'énergie, la production de chloroalcanes par électrolyse<sup>64</sup>, pour l'électrocatalyse, en électrochimie organique, en bioélectrochimie, en photoélectrochimie, en analyse (osmose inverse<sup>66</sup>, membranes semi-perméables en polysulfones sulfonés<sup>67,68</sup>, etc.), pour l'ultrafiltration<sup>69</sup>, pour les procédés électromembranaires<sup>44</sup> (électrodialyse<sup>64,66,70</sup>, électrodéionisation notamment pour la désalinisation de l'eau de mer<sup>44</sup> etc.), pour la séparation d'acides aminés, pour les capteurs (humidité<sup>71</sup>, etc.) et sondes, pour les affichages électrochromes, dans différents dispositifs électroniques, pour l'écrantage aux micro-ondes, pour la protection contre les corrosions, etc. L'émergence de membranes échangeuses de protons pour les piles à combustible (PEMFC) a considérablement dynamisé les recherches dans ce domaine. Les moyens d'étude et de caractérisation se sont largement développés. Les connaissances pour adapter les polymères connus ou pour en créer de nouveaux avec de nouvelles fonctionnalités se sont largement développées.

### I<sub>2</sub> Les piles à combustibles

Depuis que William Grove a découvert en 1839 de nouvelles façons de convertir directement l'énergie chimique en électricité et que le juge et scientifique Welsh, a mis au point une méthode révolutionnaire permettant de produire de l'électricité à partir du dihydrogène et du dioxygène, le principe des piles à combustible n'a pas changé alors que leur technologie ne cesse de progresser. Dans le cas le plus simple, ces piles sont formées de deux électrodes séparées par un électrolyte (isolant électronique) au travers duquel s'effectue le transport ionique. Historiquement, différents types de piles<sup>72-74</sup> ont été développés (Tableau A<sub>1</sub>).

Tableau A<sub>1</sub> : Différents types d'électrolytes pour piles à combustible.

Electrolyte	Porteur de charge	Température de fonctionnement (en °C)	Réaction anodique	Réaction cathodique
Membrane échangeuse d'hydroxyde (AFC)	OH <sup>-</sup> Ion hydroxyde	65	H <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4e <sup>-</sup> → 4OH <sup>-</sup>
Membrane échangeuse de protons (PEMFC)	H <sup>+</sup> Ion hydrogène solvaté par l'eau	80	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O
Acide Phosphorique (PAFC)	H <sup>+</sup> Ion hydrogène	Environ 200	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O
Carbonate fondu (MCFC)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Ion carbonate	600 à 650	2H <sub>2</sub> +2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → 2H <sub>2</sub> O+2CO <sub>2</sub> +4e <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +2CO <sub>2</sub> +4e <sup>-</sup> → 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Oxyde solide (SOFC)	O <sup>2-</sup> Ion oxygène	800 à 1000	2H <sub>2</sub> +2O <sup>2-</sup> → 2H <sub>2</sub> O+4e <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +4e <sup>-</sup> → 2O <sup>2-</sup>

Les piles à combustible basse température (T<300°C) ont des rendements de 40 à 50% alors que ceux des autres dépassent 60%. Le rendement de la pile  $\varepsilon_{pile}$  est le produit des trois rendements suivants :

- le rendement thermodynamique (réversible),  $\varepsilon_r$ , supérieur à 80%,
- le rendement en potentiel,  $\varepsilon_E$ ,
- le rendement faradique  $\varepsilon_F$ , proche de l'unité pour la plupart des piles à combustible.

Ainsi le rendement d'une pile est défini par la relation suivante

$$\varepsilon_{pile} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_E \cdot \varepsilon_F = \left( \frac{nFE_{eq}}{-\Delta H} \right) \cdot \left( \frac{E(I)}{E_{eq}} \right) \cdot \left( \frac{Q_{débitée}}{Q_{théorique}} \right) = \frac{E(I) \cdot Q_{débitée}}{-\Delta H}.$$

Une nouvelle famille prometteuse tend à apparaître, ce sont les PEMFC «haute température» (T>120°C)<sup>75</sup> où le proton n'est plus "solvaté" par l'eau et qui résout une partie des difficultés rencontrées à plus basse température. Il existe des prototypes de puissance importante pour les SOFC (100 kW) et les MCFC (1 MW). Les AFC ont été les plus utilisées en particulier pour des applications spatiales (piles Apollo) et militaires. Les PEMFC sont actuellement les piles les plus versatiles du fait de leur utilisation potentielle de l'électronique portable aux systèmes stationnaires de production d'énergie. Elles sont aussi les plus médiatisées en raison de leur application comme pile embarquée dans les véhicules<sup>76</sup> hybrides pour dimi-

nuer la pollution urbaine produite par la circulation automobile. On citera le Van Mercedes Necar II (Daimler-Benz sous licence Ballard, 50 kW) roulant jusqu'à  $110 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$  avec une autonomie de 250 km et dernièrement le Necar V (Mercedes classe A, 70 kW) avec une autonomie de 600 km. Pour ces systèmes embarqués<sup>76-78</sup> la problématique d'alimentation en combustible est différente du stationnaire<sup>79</sup>. Le coût actuel est de  $1000 \text{ €}\cdot\text{kW}^{-1}$  et devrait se réduire à  $50 \text{ €}\cdot\text{kW}^{-1}$  pour que le marché décolle. Au Japon, une compétition âpre a lieu entre Fujitsu<sup>80</sup> et Toyobo<sup>81</sup>.

Beaucoup de solutions utilisent des systèmes hybrides (moteurs à explosion/supercapacités/batteries/piles à combustible/etc.) pour fournir à tout moment la puissance nécessaire<sup>82,83</sup>. En effet les piles à combustible ne sont pas adaptées aux pointes en puissance. Récemment des PEMFC de petites tailles ont été étudiées<sup>81,84-86</sup> en particulier dans le cadre du projet MicroPAC<sup>2</sup>. Dans le cas des systèmes basse puissance, nous retrouvons les problèmes des piles de puissance plus importante, que sont l'alimentation<sup>87</sup> ainsi que l'agencement et la géométrie du cœur de pile pour augmenter la puissance et l'énergie volumique du système<sup>88</sup>. Casio commercialiserait à partir de 2007 une DMFC pour ordinateur portable de 16 h d'autonomie<sup>89</sup>. Certaines piles à électrolyte polymère peuvent ainsi utiliser directement le méthanol comme combustible et sont dénommées pile directe au méthanol (DMFC)<sup>90-92</sup>. Dans le cas d'une utilisation indirecte du méthanol, ce dernier est réformé in situ pour fournir du dihydrogène par réformage<sup>76,93-96</sup>.

La communauté scientifique qui s'intéresse aux piles à combustible s'est agrandie ces dernières décennies et plusieurs pays tels que le Japon<sup>97,98</sup> et les Etats-Unis<sup>98</sup> ont défini sur ce thème une politique cohérente et financée. Avec des moyens moindres, il existe aussi en France<sup>98</sup> un début de structuration.

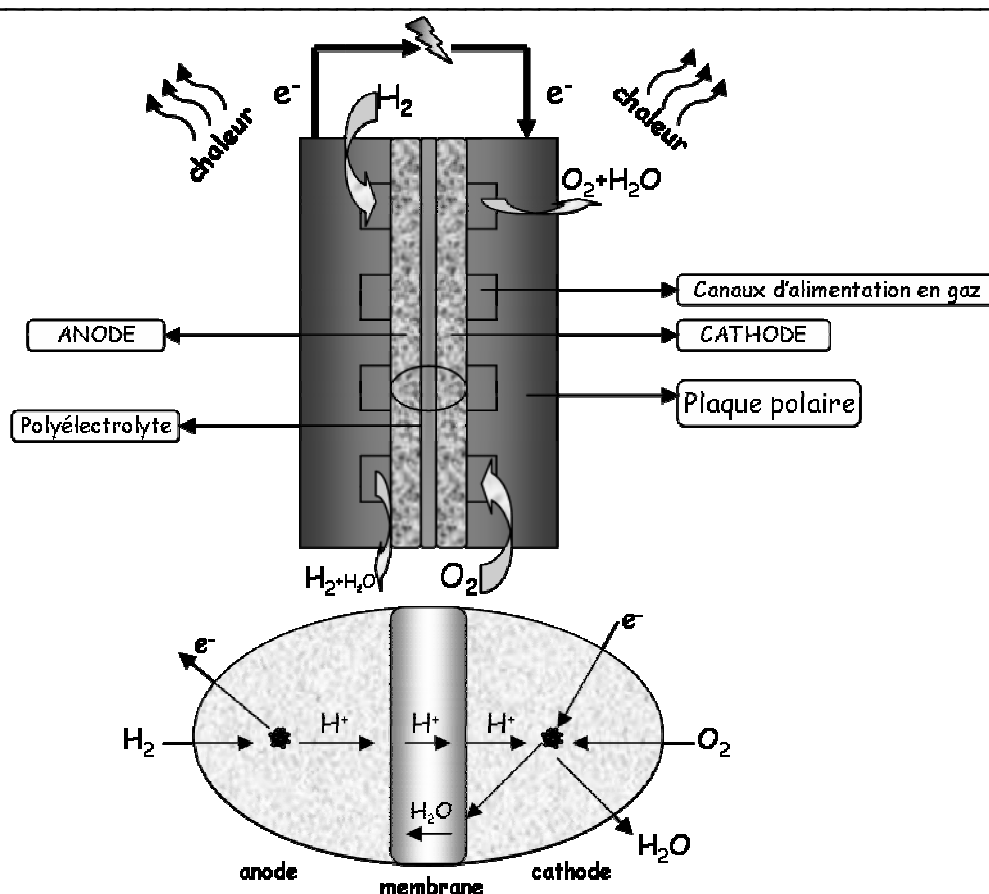


Figure A<sub>1</sub> : Schéma d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Le schéma (Figure A<sub>1</sub>) représente un système Electrode/Membrane/Electrode (EME) avec deux plaques monopolaires. En pratique, plusieurs EME sont montées en série, dénommées stacks (de l'anglais stack : empilement). Les plaques séparatrices servent de collecteurs/distributeurs de courant et de distributeurs de gaz, l'oxygène ou l'air et l'hydrogène de l'autre côté. On parle de plaques bipolaires.

Dans chaque électrode coexistent trois phases: liquide (eau), gaz (hydrogène ou/et oxygène) et solide. L'électrode est un matériau composite composé de graphite (électrode volumique/conducteurs électroniques) associé à un catalyseur déposé en surface des grains de graphite (souvent le platine et/ou d'autres métaux nobles) et d'un liant polymère conducteur ionique (Nafion® ou tous autres polymères à conduction ionique). De par sa complexité, l'interface électrode/membrane est source de beaucoup de dysfonctionnement des piles.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéresserons essentiellement aux piles basses températures adaptées au fonctionnement discontinu d'un véhicule et plus particulièrement aux piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

### I<sub>3</sub> Les membranes échangeuses de protons

La production en grande série de piles à combustible est subordonnée à la levée de différents verrous technologiques: l'électrolyte, les électrodes, l'interface électrode/électrolyte, la gestion de l'eau pour les basses températures (températures de fonctionnement inférieures à 80°C), etc. En douze ans, entre 1990 et 2001, le nombre annuel de brevets relatifs aux polymères pour piles à combustible est passé de 10 à 450 et le nombre de publications de 30 à 250. Dans le domaine des membranes et devant la masse de données, des articles-revues<sup>5,65</sup> ainsi que des bibliographies<sup>99</sup> essayent de dégager des tendances et des candidats viables.

Les caractéristiques des membranes échangeuses de protons (PEM) et des piles à combustibles les utilisant (PEMFC) dépendent :

- du choix du polyélectrolyte,
- des procédés de mise en forme de la membrane,
- des conditions de fonctionnement ou conditions climatiques (Température, Humidité Relative).

La figure A<sub>2</sub> représente la succession des étapes allant de l'élaboration du matériau aux caractérisations finales de la membrane. Elle montre les différents grands événements circulaires, conception/réalisation/caractérisation étant la boucle principale.

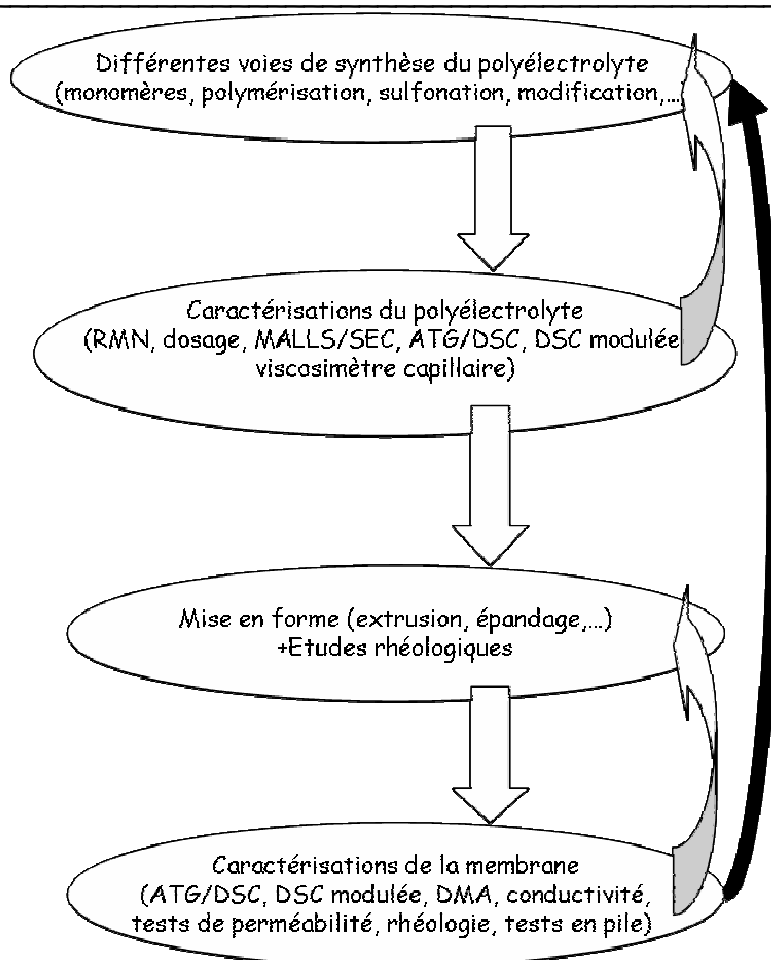


Figure A<sub>2</sub> : Vue synoptique du choix et de la réalisation d'une membrane.

Beaucoup de travaux, s'intéressant directement à la finalité de ces polymères, ne présentent que des tests en pile, qui se traduisent le plus souvent par le tracé de courbes de polarisation (intensité/tension). Le système Electrode/Membrane/Electrode (EME) qui constitue le cœur de pile, est ainsi assimilé à une boîte noire dont les caractéristiques dépendent du contrôle des procédés de mise en forme et des traitements antérieurs<sup>100</sup> dont l'historique des tests. Ces résultats restent difficiles à interpréter car il manque souvent la définition des conditions opératoires et la stabilité des points de fonctionnement de la courbe de polarisation est rarement contrôlée. Ils ne permettent pas de dissocier les problèmes dus à la membrane des problèmes d'interface, de conditions climatiques, de pressions de gaz inadaptées ou de paramètres de montage de l'EME.

Nous avons fait le choix de comparaisons transverses à partir des différentes caractéristiques que doit présenter un électrolyte polymère pour l'application en pile à combustible. Ces comparaisons, sans concerner la totalité des polyélectrolytes envisagés, permettent un

éclairage sous un autre angle sachant que la plupart des caractéristiques sont liées. Ces liens sont schématisés en figure A<sub>3</sub>.

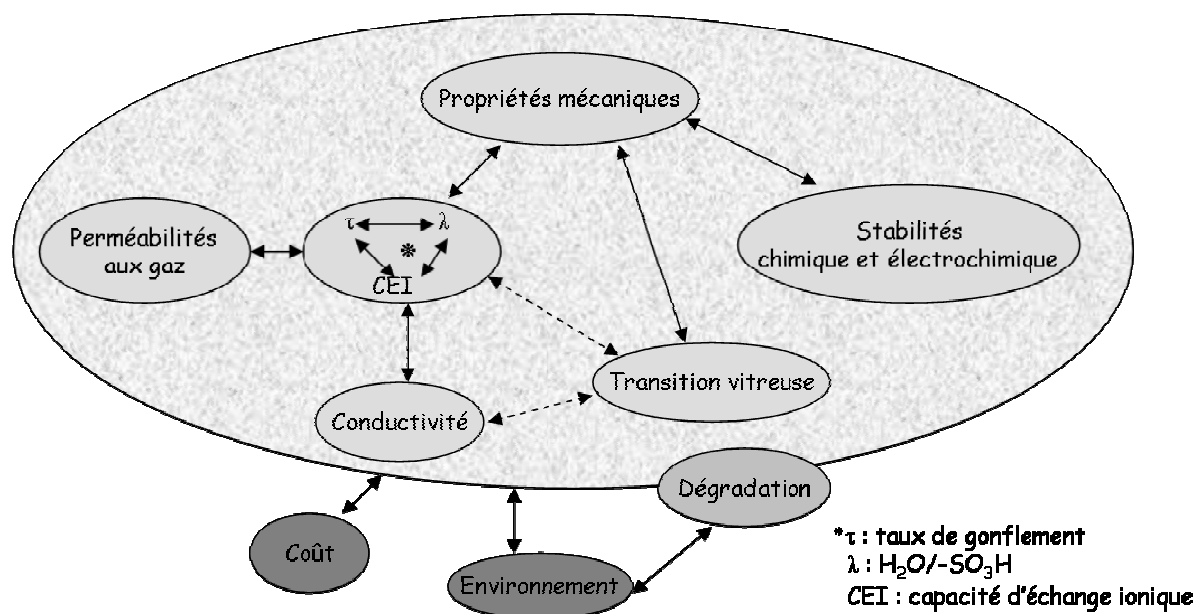


Figure A<sub>3</sub> : Liens entre les propriétés d'un système PEMFCC.

Ils suggèrent que la mise en forme<sup>101</sup>, les prétraitements<sup>101</sup> ou/et les conditions thermiques<sup>102</sup> d'un assemblage EME peuvent notablement modifier les caractéristiques d'un polyélectrolyte donné. L'influence de l'éventuelle cristallinité d'un polyélectrolyte est peu évoquée alors que la présence d'une telle phase a des conséquences sur la majorité des propriétés. Nous pouvons notamment penser aux renforcements mécaniques ou à de plus grandes résistances thermique, chimique et électrochimique.

Par la suite nous analyserons les grandes familles de polyélectrolytes pour piles à combustible :

- les membranes à squelette perfluoré,
- les membranes à squelette polyaromatique, parmi les candidats les plus aboutis pour les basses températures<sup>103</sup>,
- les squelettes à base de polyphosphazènes,
- les PTFE, ETFE, PVdF sulfonés et autres squelettes partiellement fluorés tels que les trifluorostyrènes sulfonés (BAM3G) et phosphonés de la société Ballard.
- D'autres familles de polymères sont utilisées après leur fonctionnalisation comme les polybenzimidazoles, les polyimides<sup>56</sup>, les chitosanes, les membranes à base de polysiloxanes<sup>104</sup>, etc.
- La grande famille des composites qui est traitée dans peu d'articles revues<sup>105</sup> et que nous considérons à part. Elle se compose de trois sous-familles principales : les poly-

électrolytes chargés avec des particules n'ayant aucune fonction ionique<sup>106</sup>, les polyélectrolytes chargés avec des acides minéraux solides (hétéropolyacides)<sup>106</sup> et les polymères non ioniques chargés avec des hétéropolyacides<sup>24,25</sup> et éventuellement des charges minérales. L'utilisation des minéraux comme charges dans les électrolytes pour les piles à combustible basses températures a commencé il y a cinquante ans<sup>107</sup> mais l'utilisation d'hétéropolyacides dans des polyélectrolytes date seulement de 1996<sup>108,109</sup>.

- Les réseaux interpénétrés<sup>70</sup> tels que PTFE/Nafion<sup>110</sup>, TEOS/Nafion<sup>111</sup> etc. sont traités comme des membranes à part entière.

Nous ne traitons pas des membranes spécifiques pour les PEMFC «hautes températures» ( $T > 120^\circ\text{C}$ ) qui sont de plus en plus étudiées<sup>18,75,112-117</sup> mais elles seront citées quand elles utilisent encore l'eau comme solvant du proton<sup>13,35,53,114,118,119</sup>.

Les électrolytes seront comparés au moyen de leurs caractéristiques intrinsèques telles que :

- les conductivités protoniques,
- les propriétés thermiques, en particulier les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de fusion ( $T_f$ ) éventuelle et de dégradation ( $T_d$ ),
- les propriétés mécaniques déduites des tests mécaniques et les viscosités, masses molaires et autres paramètres liés,
- les perméabilités aux gaz notamment à l'hydrogène et à l'oxygène,
- les stabilités chimiques et électrochimiques,
- les critères économiques et environnementaux.

## II Conduction ionique des membranes

La conductivité des membranes est un paramètre important dont dépendent les performances d'une pile en fonctionnement. Ce paramètre intrinsèque d'un système Polyélectrolyte/Mise en forme/Conditions climatiques (PEMFCC) est anisotropique<sup>120,121</sup> comme de nombreuses caractéristiques de ce type de membranes. La résistance transversale d'une membrane est une caractéristique importante pour une application en pile. Elle est évidemment liée à aux teneurs en fonctions acides et en eau ( $\text{CEI} \leftrightarrow \lambda \leftrightarrow \tau$ ) définies ci-après.

### II<sub>1</sub> Capacité d'échange ionique (CEI), gonflement ( $\tau$ ) et teneur en eau ( $\lambda$ )

- La Capacité d'Echange Ionique (CEI) en moles de protons par kilogramme de polyélectrolyte sec ( $\text{mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  ou  $\text{még} \cdot \text{g}^{-1}$ ), est très utilisée pour comparer les polymères



entre eux. Il est aussi intéressant de parler du nombre de protons par motif de ré-pétition comme le degré de sulfonation<sup>46</sup> (DS).

- La masse équivalente (EW , Equivalent Weight) couramment utilisée en grammes de polymère sec par moles de protons ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}^+$ ) représente le nombre maximal de protons que peut apporter le polymère. Ces deux premiers paramètres sont liés :

$$\text{EW} = \frac{1000}{\text{CEI}}$$

- Le taux de gonflement ( $\tau$ ) en % s'exprime en fonction de la masse sèche ( $m_s$ ) et de la masse après gonflement par l'eau ( $m_g$ ) :

$$\tau = \frac{m_g - m_s}{m_s} \cdot 100$$

- La teneur en eau ( $\lambda$ ) en moles d'eau ( $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) par moles de protons ( $\text{mol H}_2\text{O}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}^+$ ) traduit le nombre de molécules d'eau par proton pour la solvation.

Ces paramètres sont liés entre eux par différentes relations :

$$\lambda = \frac{\tau \cdot \text{EW}}{100 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10 \cdot \tau}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{CEI}}$$

Il suffit donc de connaître deux d'entre eux pour accéder aux deux autres. Ces valeurs sont abondamment citées dans la littérature et la conductivité  $\gamma$  est très souvent associée.

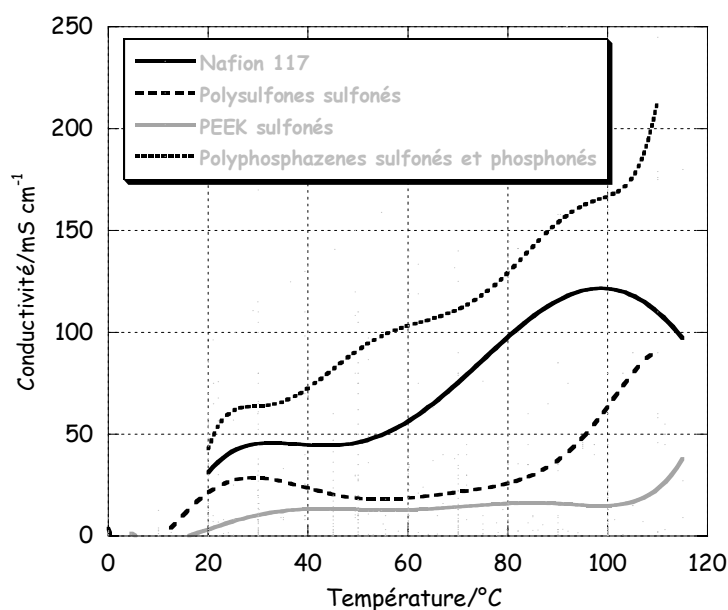
## II<sub>2</sub> Conductivités

Les mesures de conductivité sont nombreuses ce qui permet malgré les incertitudes et les différences de protocoles de faire apparaître de grandes tendances pour une série de PEMFCC donnée. Nous nous limiterons à des températures inférieures à 120°C utilisant l'eau comme solvant et vecteur du proton. Il apparaît souvent un optimum en conductivité, pour une CEI donnée, en fonction de la quantité d'eau présente dans le polyélectrolyte. On peut alors judicieusement ajuster le gonflement en cherchant dès la conception du polyélectrolyte à maîtriser le gonflement par réticulation, augmentation de l'hydrophobie et/ou de l'hydrophilie, par le choix de certains monomères, etc.

Les valeurs de conductivité dépendent aussi de la mise en forme<sup>122</sup>, des prétraitements<sup>8,123</sup> (lavage à l'eau, "acidification", etc.) et de l'histoire thermique, notamment lors de l'assemblage du cœur de pile, de la membrane. On peut observer un facteur 2 sur le gonflement du Nafion<sup>®123</sup> dans l'eau entre une membrane ayant subi un stockage à sec à 20°C et une autre à 105°C. Il faut donc optimiser les traitements<sup>50,124,125</sup> et les conditions d'assemblage par des études de conductivités avant et après les traitements thermiques<sup>126</sup>

imposés. Ces études conduisent à repenser, pour de nouvelles membranes, les traitements et techniques d'assemblage développés pour le Nafion®.

Sur le graphe A<sub>1</sub>, les valeurs de conductivité sont tracées à 100% d'Humidité Relative (HR) et dans l'eau. Dans ce second cas la conductivité est souvent plus élevée<sup>14</sup>. Pour le Nafion® par exemple les conductivités dans l'eau et sous vapeur saturante sont dans un rapport 3/2<sup>127</sup>. Ces résultats ex situ ne sont pas totalement représentatifs des valeurs en fonctionnement puisque le gonflement peut être entravé par les pressions exercées au sein de l'assemblage EME. Les trois graphes (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>) présentés ci-après sont le résultat de la compilation de nombreuses références (Annexe 1) afin de faire apparaître des tendances. Les courbes données sont obtenues en réalisant à chaque température une moyenne des points expérimentaux, sachant que leur dispersion a tendance à s'élargir avec l'augmentation de la température. Cette dispersion s'explique par la plus ou moins grande capacité du système climatique utilisé à maintenir aux températures élevées un taux d'humidité fixe et homogène. Ont été écartées de ces diagrammes les mesures faites avec des cellules liquide/membrane/liquide<sup>48</sup> ou issues de tests en pile.

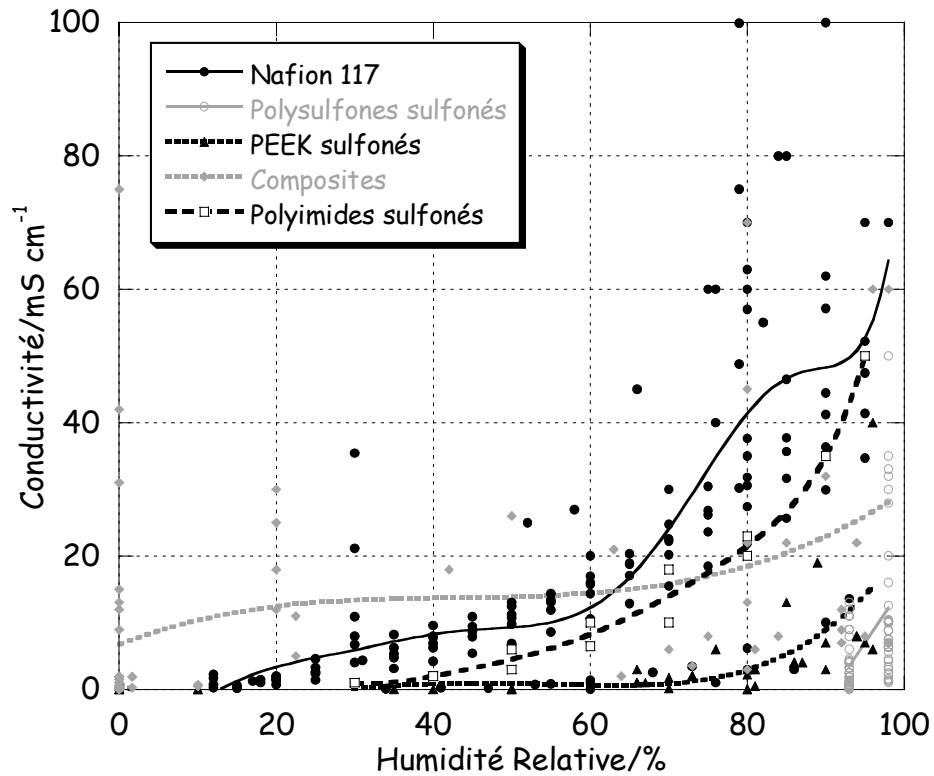


**Graph A<sub>1</sub> : Conductivités moyennes à 100% HR et dans l'eau (Les points expérimentaux ont été omis pour plus de clarté.).**

Les conclusions suivantes peuvent être extraites. La chute de conductivité observée à haute température pour le Nafion®117 est associée au problème d'hydratation de la membrane. Pour le même polymère, des conductivités élevées sont obtenues dès les bas taux d'humidité relative. Les polysulfones sulfonés ont des conductivités notables puisque nous avons pris en compte pour notre moyenne tous les taux de sulfonation. Or, d'une façon géné-

rale, les polyélectrolytes sulfonés voient leur conductivité augmenter avec le taux de sulfonation<sup>16,20,52</sup>. Malgré ce choix contestable, nous avons ainsi une représentation inédite et constructive des valeurs de conductivité de ces familles. Les PEEK sulfonés, qui ont des propriétés mécaniques intéressantes, n'ont pas encore atteint des conductivités suffisantes. La courbe de conductivité des polyphosphazènes est gouvernée par la sous-famille phosphonée ( $-\text{PO}(\text{OR})\text{OH}$ ) qui a des conductivités élevées, jusqu'à  $164 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à ( $100^\circ\text{C}$ , 100% HR) alors que la sous-famille sulfonée a des conductivités inférieures à celles du Nafion®. Cependant les acides phosphoniques sont moins dissociés que les arylsulfoniques. Il faut donc prendre en compte ces valeurs avec prudence car elles infirmeraient les connaissances physico-chimiques en matière d'acido-basicité des liquides. Les conductivités relatives qui suivent (Graphe A<sub>3</sub>) prennent toute leur importance dans ce genre de discussions. Dans ce cas, elles permettent d'éliminer les éventuels suspicions de problèmes de mesure et de replacer ces familles de façon plus fiable.

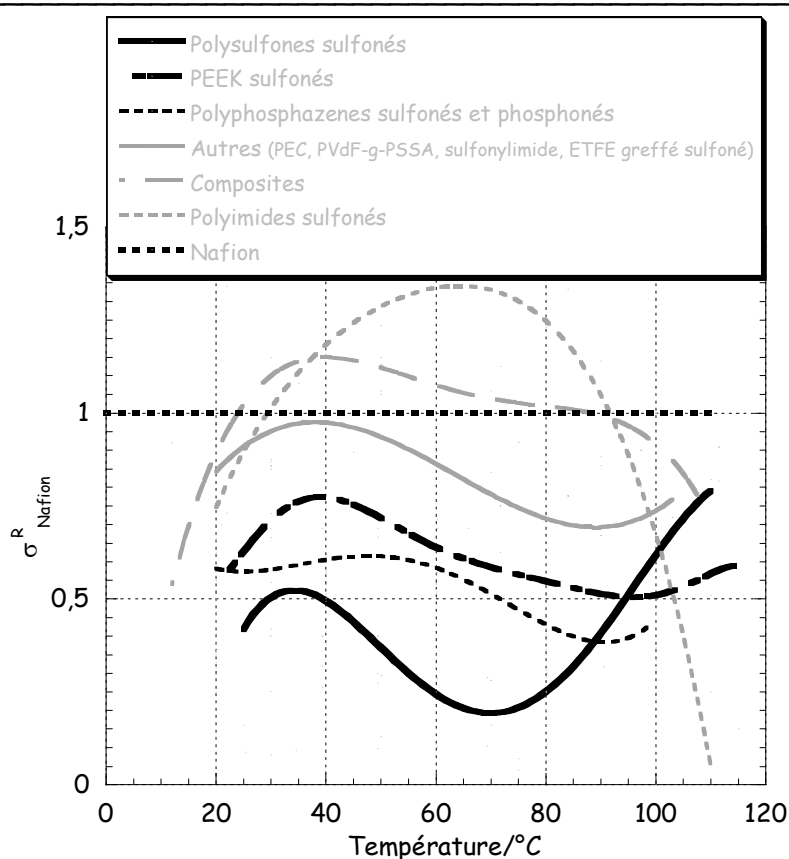
Le graphe A<sub>2</sub> est une compilation des mesures de conductivité réalisées en fonction de l'humidité relative. L'influence de la température se traduit, pour une humidité relative donnée, par une augmentation de conductivité. Les résultats reportés le sont dans le domaine  $0^\circ\text{C}$ - $120^\circ\text{C}$ . L'influence de la température est d'autant plus marquée que l'humidité relative est élevée. Le faisceau de points s'élargit à fort taux d'humidité où l'influence de la température devient importante. L'histoire climatique du système PEMFCC utilisé, lors des traitements et tests successifs, induit aussi une dispersion. Ce diagramme permet d'estimer les chutes de conductivités qui résulteraient de l'assèchement d'une membrane en fonctionnement. Les polyimides présentent des valeurs de conductivité élevées, toutefois la tenue à l'hydrolyse des polyimides, sulfonés ou non, est réputée médiocre. Nous n'avons donc aucune certitude sur les espèces qui participent à la conduction au-delà de  $80^\circ\text{C}$ . Nous pouvons aussi observer le nivellement des conductivités par rapport au taux d'humidité que permet l'ajout de charges minérales ou d'hétéropolyacides. Une partie de ces derniers présente une importante hydrophilie et/ou une acidité notable, ce qui explique les fortes retenues d'eau observées. L'ajout de charges minérales peut faire baisser<sup>9</sup>, ou augmenter<sup>23</sup> la conductivité tout en améliorant d'autres propriétés. Pour les hétéropolyacides, il semblerait qu'il existe souvent un optimum de chargement<sup>17</sup>. Il serait autour de 7% en masse par exemple pour le système PSS/acide phosphatoantimonique( $\text{H}_3$ )<sup>20,21,108</sup>. Bien entendu, la granulométrie des charges a aussi son importance<sup>20</sup>.



Graph A<sub>2</sub> : Conductivités moyennes pour  $\forall T/^{\circ}\text{C} \in [0, 120]$  et  $\forall \text{HR} < 100\%$ .

Le graphe A<sub>3</sub> permet de comparer les différentes familles de PEMFCC. Nous avons rapporté les différentes valeurs de conductivité à celles du Nafion<sup>®</sup>117, lorsque mesurées avec les mêmes conditions expérimentales et le même protocole de préparation des membranes dans une même référence. La conductivité relative par rapport au Nafion<sup>®</sup>117,  $\sigma_{\text{Nafion}}^R$ , est définie par la relation suivante :

$$\sigma_{\text{Nafion}}^R = \frac{\sigma(\text{PEMFCC})}{\sigma(\text{Nafion}^R 117)}$$



**Graph A<sub>3</sub> : Conductivités relatives moyennes dans les conditions climatiques identiques et pour la même référence pour  $\forall T/^{\circ}\text{C} \in [0,120]$  à 100% HR et dans l'eau. Les points expérimentaux ont été omis pour plus de clarté.**

La baisse des conductivités relatives entre 40 et 70°C pour la plupart des polyélectrolytes ne résulte que de la forte augmentation de conductivité du Nafion® dans cet intervalle de température. Les conductivités relatives des polyimides sulfonés présentent une évolution différente, intéressante pour leur application en pile, puisqu'ils atteignent un optimum de conductivité vers 70°C. Cependant cette conductivité élevée et l'existence d'un maximum imposent la prudence. La courbe relative aux polyphosphazènes justifie pleinement l'utilisation de conductivités relatives qui permettent de palier aux différences de protocoles utilisés. Ainsi la courbe représentative de cette famille se retrouve dans une position plus logique que celle obtenue auparavant. Ce graphe montre la très bonne tenue des polysulfones sulfonés à haute température. Cette compilation permet de donner une image claire et quantitative des niveaux de conductivités atteints par les membranes actuelles.

La dispersion des valeurs expérimentales est à relier aux incertitudes de mesure que nous verrons dans la partie dédiée aux mesures de conductivité. Mais elle est aussi liée à la préparation de l'échantillon souvent lavé à l'acide. Et pour certains échantillons, on peut légitimement se demander si le rinçage est suffisant et si on ne mesure par la conductivité de

l'acide de lavage. L'aspect macroporeux éventuel est aussi très peu abordé, c'est-à-dire les conséquences sur les valeurs de conductivité de la porosité ouverte créée durant la mise en forme.

### III Propriétés thermiques

Les recherches actuelles tendent à obtenir des systèmes qui puissent fonctionner à des températures supérieures à 100°C, de l'ordre de 130°C voire 150°C<sup>75</sup>. Cet objectif, intéressant les constructeurs automobiles, vise à accélérer la cinétique des réactions électrochimiques donc le rendement et la puissance disponibles. Ils y voient une simplification de la pile "embarquée" et de la gestion thermique au sein du véhicule. Les hautes températures diminuent l'empoisonnement des catalyseurs et en augmentent le rendement<sup>60</sup>. Il faut donc vérifier que les polyélectrolytes potentiels supportent ces températures dans les conditions de fonctionnement.

#### III<sub>1</sub> Dégradation des polyélectrolytes

Les travaux de Kopitze et al.<sup>42</sup> sur des polyélectrolytes étudiés pour les piles à combustible soulignent les points suivants pour l'étude de leur dégradation. Les mesures de perte de masse à température constante (isotherme) ou/et sous air humide, bien que peu courantes, sont les plus intéressantes car elles donnent une vision proche du comportement en fonctionnement. L'analyse des produits de dégradation permet de prévoir leur impact sur l'environnement. Le tableau A<sub>2</sub> donne un aperçu des températures de dégradation obtenues à 5% de perte de masse par analyse thermogravimétrique.

**Tableau A<sub>2</sub> : Températures de dégradation de polyélectrolytes pour PEMFC à 5% de perte de masse par ATG.**

Nom ou/et abréviation	sous atmosphère inerte (10°C·min <sup>-1</sup> en général)/°C	sous air + vapeur d'eau saturante en italique (10°C·min <sup>-1</sup> en général)/°C
Nafion® Nafion®117 Nafion® R1100 résine	305 <sup>42</sup> , 290 <sup>31</sup> , 450(Na <sup>+</sup> ) <sup>31</sup> 340 <sup>9</sup> , 280 <sup>102</sup>	190 <sup>42</sup>  330 <sup>128</sup>
SPSU SPSU1A (23,4% SO <sub>3</sub> H) SPSU2B (52,9% SO <sub>3</sub> H) PSS 1,07/1,26 méq·g <sup>-1</sup>	245/234 <sup>21</sup>	230-250 <sup>129</sup> 250-300 <sup>128</sup> 230-300 <sup>128</sup>
SPEs	330 <sup>42</sup>	180 <sup>42</sup>
PSU-se/PSU-sp/PSU-sb	300 <sup>46</sup>	
41	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
PBPS-10	452	507
PBPS-30	372	506
PBPS-40	361	501
PBPS-60	351	495
BPSH-20/40/60 <sup>14</sup>	395/367/351 <sup>14</sup>	
SPEEK DS>30% SPEEK SPEEK006	330 <sup>51</sup> 320 <sup>8</sup> , 360 <sup>42</sup> , 340 <sup>16</sup> 310 <sup>45</sup>	240 <sup>50</sup> , 180 <sup>42</sup>
SPBI	430 <sup>42</sup>	160 <sup>42</sup>
SPI	480 <sup>42</sup>	150 <sup>42</sup>
S-PI NTDA-DAPPS	260 <sup>54</sup>	
SPPBP pour DS>30%	250 <sup>51</sup>	
SPPQ	522 <sup>42</sup>	170 <sup>42</sup>
sulfonimide Polyphosphazene <sup>130</sup>		150-200
FEP-g-PST (styrène greffé sulfoné)	310 <sup>131,132</sup> degré de greffage entre 6,5% et 40%	
ORMOCER® réticulé		180 <sup>61</sup>

Globalement la majorité de ces polymères supporte des températures de 200°C que ce soit sous atmosphère inerte ou sous air. Il est à noter que la présence d'oxygène n'abaisse pas toujours de façon significative la température de dégradation. Mais il faut considérer ces températures avec prudence car le temps d'observation et la composition de l'atmosphère environnante influent directement sur la nature et l'importance de cette dégradation. D'autre

part quelques pourcents de perte de masse peuvent suffire à dénaturer complètement les propriétés thermomécaniques et électriques d'un polymère. Des échantillons polymères "vieillis" à des températures bien inférieures à leur température de début de dégradation ont leurs propriétés mécaniques diminuées<sup>133</sup>.

Pour les polymères sulfonés le premier stade de la dégradation consiste le plus souvent en la désulfonation du polyélectrolyte. La dégradation d'un polymère sulfoné peut impliquer divers mécanismes. Elle peut être associée à une perte de masse observable en ATG mais aussi à des coupures de chaînes macromoléculaires. Dans ce second cas nous n'observons pas de perte de masse mais une modification des propriétés mécaniques. Des études complémentaires (MALLS/SEC/Tests mécaniques/Viscosimétrie) sont nécessaires pour étudier plus précisément la dégradation et ses conséquences.

En règle générale, l'augmentation du taux de sulfonation abaisse la température de début de dégradation. Les formes sodées et autres formes alcalines ont des températures de dégradation plus élevées. Cet aspect est intéressant pour certains procédés de mise en forme comme l'extrusion. En effet la fenêtre d'extrusion, entre  $T_g + 100^\circ\text{C}$  et  $T_d$ , du mélange polyélectrolyte/plastifiant est souvent très étroite avec les formes acides. Sous la forme sodée, leur hydrophilie est moins marquée, ce qui explique en partie leur meilleure tenue en température.

Des composites polymères alliés à des acides minéraux et/ou des oxydes céramiques ont été synthétisés. Le tableau A<sub>3</sub> présente une liste non exhaustive de leurs températures de dégradation qui semblent indépendantes de la nature et de la teneur en charge.



**Tableau A<sub>3</sub> : Températures de dégradation à 5% de perte de masse de composites pour piles à combustible.**

Composites Polyélectrolyte/charges	sous atmosphère inerte à 10°C·min <sup>-1</sup> en général/°C
Nafion/MMT(3/5/7% en poids) <sup>9</sup>	340/330/330
Nafion/m-MMT(3/5/7% en poids)	340/340/350
SPEEK/MMT(10% en poids) <sup>8</sup>	320
SPEEK/Lapo(10% en poids)	320
Composites matrice polymère/charges minérales/acide	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50% en poids) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (6 mol·L <sup>-1</sup> ) <sup>134</sup> :	Stables jusqu'au moins 180°C
- 2751 PVDF/15%HFP (Atofina)	
- 2801 PVDF/11-12%HFP (Degussa)	
Zr/PDMS/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>10</sup>	300
Composites Polyélectrolyte/hétéropolyacide	
NaSTA/ Nafion® (plutôt forme acide vue la valeur?) <sup>15</sup>	300
acide phosphotungstique <sup>14</sup>	T>800
acide phosphotungstique/BPSH-20/40/60 (6/4)	347/359/411
Poly(SPS-co-TEOS-co-GPTS)(9/50/41) <sup>12</sup> 50Si/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	180 (sous air)
Composites matrice polymère/hétéropolyacides	
acide phosphotungstique/BPSH-0 (6/4) <sup>14</sup>	313

L'effet des hétéropolyacides qui présentent globalement des températures de dégradation élevées n'est pas systématique. En général les composites ne présentent pas de températures de dégradation très différentes de celles des polymères associés. Cette observation paraît logique dans la mesure où la dégradation est toujours conditionnée par le constituant le moins stable. Cependant, dans le cas de NaSTA/Nafion®, la température de dégradation est plus faible que celle du Nafion seul. Dans le cas du composite acide phosphotungstique/BPSH, l'ajout de l'acide minéral abaisse seulement la température de dégradation aux faibles taux de sulfonation. Les fonctions acides du polymère sont ainsi plus ou moins protégées selon le taux de sulfonation, le taux de charge, le niveau d'interaction (de répulsion à réticulation ionique) et la forme, acide ou alcaline, de l'hétéropolyacide. L'interaction ionique du système acide phosphotungstique/BPSH est telle que la T<sub>d</sub> augmente avec le taux de sulfonation au lieu de baisser comme pour le polyélectrolyte pur.

Une partie de ces composites fait appel aux polymères habituels dans leur forme non ionique. Le tableau A<sub>4</sub> rassemble une partie des températures de dégradation de ces derniers.

**Tableau A<sub>4</sub>: Températures de dégradation à 5% de perte de masse de polymères pour piles à combustible sous leur forme non ionique.**

Nom ou/et abréviation	sous atmosphère inerte (10°C·min <sup>-1</sup> en général)/°C	sous air <i>+sous vapeur d'eau saturante en italique</i> (10°C·min <sup>-1</sup> en général)/°C
PSU Udel®	490 <sup>21</sup>	480 <sup>128</sup>
PSU PSU (Aldrich $\overline{M}_n \sim 26000 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	500 <sup>46</sup>	500 <sup>129</sup>
Ultrason E®PolyEtherSulfone PES (BASF)	490 <sup>42</sup>	205 <sup>42</sup>
PBPS-00	516 <sup>41</sup>	
BPSH-0	516 <sup>14</sup>	
Polyether(ether)ketone PEEK (Vitrex)	520 <sup>42</sup> , 580 <sup>8</sup> , 570 <sup>16</sup>	195 <sup>42</sup>
PolyBenzimidazole PBI (Hoechst-Celanese)	580 <sup>42</sup>	170 <sup>42</sup>
PolyImide (Kapton®) PI (Dupont)	520 <sup>42</sup>	180 <sup>42</sup>
PolyPhenylQuinoxaline PPQ (P. Hergenrother/NASA Langley)	530 <sup>42</sup>	180 <sup>42</sup>
PPBP	500 <sup>51</sup>	
FEP FEP-g-PST (styrène greffé)	490 <sup>131</sup> 400 <sup>131</sup>	
PTFE	500 <sup>42</sup>	180 <sup>42</sup>

Globalement nous pouvons faire les mêmes observations que pour les formes non ioniques (Tableau A<sub>2</sub>) mais avec des températures de dégradation plus élevées. Ces polymères sont donc utilisables en pile. Les composites polymères non ioniques/hétéropolyacides ont des températures de dégradation élevées. Le tableau A<sub>3</sub> en présente un exemple. Cette observation s'explique par l'association de polymères et d'hétéropolyacides de  $T_d$  élevées. Dans le cas où toutes les autres caractéristiques seraient réunies, ils seraient de bons candidats aux PEMFC «haute température».

### III<sub>2</sub> Température de transition vitreuse des polyélectrolytes

Très peu de températures de cristallisation et de fusion sont rapportées ou observées pour les électrolytes envisagés<sup>11</sup>. Par contre ils présentent tous une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) observable par DSC, DSC modulée ou DMA. Le tableau A<sub>5</sub> regroupe certaines valeurs expérimentales relevées dans la littérature. La majorité de ces valeurs est obtenue à sec.

Tableau A<sub>5</sub> : Températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>).

Nom ou/et abréviation	Température de transition vitreuse sous atmosphère inerte à 10°C·min <sup>-1</sup> en général/°C
Nafion <sup>®15,31</sup> NaSTA/ Nafion <sup>®15,31</sup>	160, 140, 101 <sup>102</sup> 200
SPSU <sup>129</sup>	200-220
SPES (34/72/92% SO <sub>3</sub> H) <sup>39</sup> S-PEES001/002/003/004/005 <sup>45</sup>	308/316/333 243/201/228/226/228
PBPS-10/20/30/40 <sup>41</sup> PBPS-50/PBPS-60	232/246/260/271 277, 303/283, 314
BPSH-20/40 <sup>14</sup> BPSH-60 <sup>14</sup>	246/264 284, 315
BPSH-0 <sup>14</sup> Phosphotungstic acid/BPSH-0/20/40/60 (6/4)	221 211/246/262/328
PVOH/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>11</sup> OH/P ∞/0,02/0,05/0,075/0,1	Par MDSC 25/108/112/110/112
PEEK/SPEEK 80% <sup>16</sup> Evolution monotone entre ces deux taux de sulfonation SPEEK006/007/0011 <sup>45</sup>	150/215 225/195/175
P-PAOP 4a/4b/4c/7 <sup>60</sup>	42/42/44/38
CS/PAAc <sup>63</sup> Evolution monotone lors du mélange	170/70
ORMOCER <sup>®</sup> réticulé <sup>61</sup>	-14
Zr/PDMS (=2) +PWA (7% en poids) <sup>10</sup>	-120

La majorité de ces systèmes présente une température de transition vitreuse supérieure à 150°C, c'est-à-dire supérieure aux températures de fonctionnement. En choisissant judicieusement les motifs de répétition, il est possible d'ajuster la T<sub>g</sub> comme pour le SPEEK<sup>45</sup>. Elle augmente avec le taux de sulfonation et l'ajout d'hétéropolyacides mais la différence ΔT entre la T<sub>g</sub> et la température de début de dégradation tend à diminuer. Au contraire, la T<sub>g</sub> du SPEES<sup>45</sup> par exemple n'évolue pas entre 0 et 50% de motifs sulfonés. La température de transition vitreuse est une caractéristique importante pour la mise en forme des membranes. Une transition vitreuse trop élevée et souvent trop proche de la température de dégradation (ΔT<100°C) interdit des procédés d'élaboration comme l'extrusion.

Pour un système comme PVOH/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, le fait que la T<sub>g</sub> soit juste supérieure à 100°C n'est pas défavorable puisque ses performances chutent au-delà de cette température

par déshydratation. Par contre une membrane à base de polyphosphazène comme P-PAOP, qui a une  $T_g$  basse autour de  $40^\circ\text{C}$ , va présenter une fragilité mécanique en cours de fonctionnement, dès  $40^\circ\text{C}$ . Le complexe chitosane/acide polyacrylique (CS/PAAc) est un système viable pour les basses températures ( $T < 80^\circ\text{C}$ ) du point de vue de sa transition vitreuse. Sa  $T_g$  augmente avec l'ajout de PAAc, qui en créant des liens ioniques, réticule le système. Les polyélectrolytes à base de PDMS<sup>10,61</sup>, qui ont des  $T_g$  basses, sont utilisables réticulés. Il va de soi que les polymères évoqués dans ce paragraphe ne sont pas des candidats ayant un fort potentiel d'utilisation en piles à combustible.

La dégradation de ces membranes ainsi que les propriétés liées à la température de transition vitreuse ne sont donc en général pas des barrières importantes au fonctionnement en pile. Les éventuelles dégradations peuvent faire chuter les propriétés mécaniques alors qu'une réticulation les améliorera tout en augmentant la température de transition vitreuse.

## IV Propriétés mécaniques

Nombre de caractérisations des propriétés mécaniques sont qualitatives et empiriques<sup>45</sup>. Ces propriétés dépendent beaucoup du degré d'humidité ambiant et, dans une moindre mesure, de la température. Comme il est difficile de trouver un vocabulaire commun dans la littérature, nous avons rassemblé les données de façon à pouvoir les comparer. Nous n'avons retenu les données que lorsqu'elles ont été obtenues dans des conditions bien définies.

### IV<sub>1</sub> Mesures mécaniques

Dans notre cas nous avons essentiellement noté les caractéristiques suivantes:

- le module de Young ou module en tension,
- la contrainte à la rupture,
- l'allongement à la rupture.

Pour les tests dynamiques (DMA), nous avons relevé les modules de perte ( $E''$ ) et de stockage ( $E'$ ) (Tableau A<sub>7</sub>).

Tableau A<sub>6</sub> : Mesures mécaniques de PEMFCC.

Polyélectrolytes	Contrainte à la rupture/MPa		Module/MPa		Allongement à la rupture/%
à (23°C, 50%HR) (Direction de mise en forme/transverse) <sup>32</sup> NR-N111 NR-N112	23/28 32/32		288/281 266/251		252/311 343/352
à (23°C, 50%HR)(Direction de mise en forme/transverse) <sup>29</sup> NE-112/1135/115/117  N112 <sup>110</sup> N117 <sup>14</sup> N117 <sup>15</sup> (humide)	43/32 Sec   Humide 23,5   16,8 30 15		249		225/310   384
S-PES <sup>40</sup> DS/% 0 20 40 60	Sec	Humide	Sec	Humide	
	68	55	1500	1250	
	59	50	1700	800	
	51	43	1750	550	
	28	15	1000	100	
PSU <sup>20</sup> , PSS <sup>20</sup>  PSS <sup>7,20</sup> 0,5 mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup> PSS <sup>7,20</sup> 1,5 mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup> PSS <sup>7,20</sup> 1,8 mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>	18, 17		Sans H <sub>3</sub>	8% H <sub>3</sub> en masse	
			426	298	
			221	192	
			34	41	
PSS <sup>108</sup> 1,1 mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>			495		3,6
SPEEK006 <sup>45</sup> (sec)	60				28
BPSH-40 <sup>14</sup> 0/30/45/60% PTA	77/87/78/76				
Complexe (sec) <sup>63</sup> : CS PEC 90/10 PEC 70/30 PEC 50/50 PEC 25/75 PAAc	18 20 24 26 22 9				4 8 7 4 7,3 8
NaSTA/Nafion <sup>®</sup> 117 <sup>15</sup> NaPMA/Nafion <sup>®</sup> 117 <sup>15</sup> NaPTA/Nafion <sup>®</sup> 117 <sup>15</sup> (humide)	14 8 3				45 70 170

Nafion/PTFE <sup>110</sup> C-325 <sup>#</sup> C-345 <sup>#</sup>	Sec	Humide		
	36,5	32,7		
	25,5	25		
PSS 1,1 mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup> 3,5/7,1/12% de H <sub>3</sub> en poids <sup>108</sup>			158/88/59	6,4/5,4/1,9
PSS 3/25% de H <sub>3</sub> en poids <sup>108</sup>			370/340	48/60

Les valeurs rassemblées dans le Tableau A<sub>6</sub> permettent de situer les ordres de grandeurs. Remarquons que les techniques de mise en forme, comme l'extrusion, peuvent induire une anisotropie de la membrane<sup>32</sup> et, en conséquence, des caractéristiques mécaniques.

Le taux d'hydratation du système est un paramètre important puisque entre l'électrolyte sec et humide, la contrainte à la rupture peut être divisée par deux. Ainsi un polyélectrolyte trop hydrophile affaiblit sa tenue mécanique en milieu humide comme l'illustre les valeurs obtenues sur le SPES. Ces observations expliquent aussi pourquoi de façon globale les propriétés mécaniques baissent avec le taux de sulfonation. Ces résultats sont confirmés par analyse mécanique dynamique (Tableau A<sub>7</sub>). Cette fragilisation liée au gonflement de la membrane peut être endiguée par réticulation covalente<sup>39,58,90</sup> ou quelquefois ionique<sup>63,135</sup> ou avec des résines réticulables<sup>136</sup>. Pour les polysulfones sulfonées, les travaux de Kerres et al.<sup>66,137,138</sup> ont été orientés dans ce sens. La réticulation, tout en améliorant les propriétés mécaniques, abaisse le taux de gonflement et peut ainsi faire chuter ou augmenter la conductivité selon le type de polymère utilisé. Un compromis est donc à trouver comme pour la majorité des propriétés des polyélectrolytes.

Les propriétés mécaniques peuvent aussi être assurées par l'interpénétration d'un réseau comme dans le cas du système Nafion/PTFE<sup>110</sup>. L'ajout de charges peut renforcer la membrane, que ce soit avec des charges ioniques (hétéropolyacides) ou non<sup>7</sup>. Cet ajout peut aussi la fragiliser dans le cas d'interactions faibles entre le polyélectrolyte et la charge. Le système avec des hétéropolyacides sodés<sup>15</sup> montre que si l'interaction n'est pas assez forte, le réseau est fragilisé.

Globalement les polyélectrolytes à chaîne polyaromatique peuvent avoir des propriétés mécaniques proches de celles du Nafion<sup>®</sup> voire meilleures. Cette égalité est atteinte pour des polymères obtenus ou/et modifiés puis mis en forme de façon optimum. Les polysulfones sulfonés ont des propriétés mécaniques proches de celle du Nafion<sup>®</sup> avec des taux de sulfonation élevés grâce notamment à des charges comme l'acide phosphatoantimonique (H<sub>3</sub>) dont l'effet s'apparente parfois à celui d'un plastifiant<sup>20,108</sup>. Il est à noter que les polyaromatiques ont des allongements à la rupture beaucoup plus faibles que ceux du Nafion. Ces allongements diminuent encore avec l'ajout de charges. Cette observation peut expliquer les problèmes

d'assemblage avec le protocole dit «standard» et justifie la réalisation d'essais mécaniques sur les polyélectrolytes pour adapter les protocoles usuellement utilisés pour les ionomères perfluorés.

**Tableau A<sub>7</sub> : Mesures mécaniques dynamiques.**

Polyélectrolytes	Module élastique ou de stockage E'/MPa	Module de perte E''/MPa
Nafion <sup>®111</sup>	150	150
Na-SPEEK <sup>139</sup> (sec/humide)	1260/316	
SPEEK006 <sup>45</sup>	2500	18
S-PI NTDA-DAPPS <sup>54</sup> 0/30/60/90% HR	2900/2200/1600/1300	
Zr/PDMS (=2) + PWA (7% en poids) <sup>10</sup>	0,5	
Nafion/PolyTEOS-co-TMDES (50/50-x/x) x=10/15/20 <sup>111</sup>	340/140/120	320/130/140

Les polyimides comme les autres polyaromatiques ont d'excellentes propriétés mécaniques même à taux de sulfonation élevé. Le polyTOES renforce le Nafion<sup>111</sup>, l'ajout de TMDES, faisant chuter le taux de réticulation, les propriétés mécaniques du système chutent naturellement.

Les masses molaires et d'autres paramètres directement liés aux propriétés mécaniques peuvent être étudiés. Tous ces paramètres sont liés et pourraient se résumer en donnant des données communes mais la pratique et l'accessibilité aux valeurs ont fait ressortir ces multiples caractéristiques. De plus, la majorité des essais mécaniques sont effectués en traction sur le film alors que les contraintes mécaniques dans la pile sont en compression et transversales. Certains tests rhéologiques sur les films permettent de palier cet inconvénient et de remonter à des caractéristiques plus intéressantes pour l'application en pile et pour la mise en forme.

## IV<sub>2</sub> Propriétés annexes

Certains paramètres tels que masse molaire, viscosité, taux d'enchevêtrement, etc. influent directement sur les propriétés mécaniques et la durée de vie des membranes. Les polysulfones par exemple présentent des masses molaire en poids de l'ordre de 50000 g·mol<sup>-1</sup>. Il faut que, durant la sulfonation et la mise en forme, les chaînes ne soient pas dégradées. Ainsi le taux d'enchevêtrement et les propriétés mécaniques qui en découlent restent optimaux. Ces paramètres peuvent être suivis par viscosimétrie capillaire en solution (Tableau A<sub>8</sub>) et les éventuelles coupures de chaînes, qui ne sont pas observables par ATG, peuvent être ainsi dé-

tectées. Mais ces études n'évoquent pas le problème de savoir si elles étudient de vraies solutions.

**Tableau A<sub>8</sub> : Viscosimétrie de polyélectrolytes.**

Polyélectrolytes	$\eta_{\text{int}}/\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$
SPEES <sup>44</sup> PEES <sup>44</sup>	0,55/0,74 0,66
PSS <sup>140</sup> (30% SO <sub>3</sub> H) PSS <sup>140</sup> (30% SO <sub>3</sub> H) après mise en forme à 250°C	DMSO à 25°C 0,39 0,13
SPSU1A <sup>128</sup> (23,4% SO <sub>3</sub> H) SPSU1B <sup>128</sup> (29,5% SO <sub>3</sub> H) SPSU3A <sup>128</sup> (40,3% SO <sub>3</sub> H) SPSU3B <sup>128</sup> (48,7% SO <sub>3</sub> H)	DMAc à 25°C 1,002 1,051 1,411 1,708
PSU <sup>20</sup> PSS <sup>20</sup> 0,92 mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup> PSS <sup>20</sup> 1,61 mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>	DMF/NaI 0,1 mol·L <sup>-1</sup> 0,33 0,42 0,44
Vieillissement à différentes températures PBPSH-40 <sup>41</sup> 25/180/260°C PBPSH-60 <sup>41</sup> 25/180/260°C	NMP à 25°C 2,3/2,4/2,2 1,5/1,6/1,5

Il est difficile de comparer entre elles les viscosités issues de différentes sources. Les solvants sont différents ainsi que le traitement des données. La viscosité intrinsèque dans le cas de la SPSU par exemple est calculée avec l'équation de Solomon-Ciuta<sup>128</sup>. Les conditions les plus favorables pour comparer les éventuelles coupures de chaînes, indépendamment du taux de sulfonation, consistent à dissoudre dans un solvant un sel, bien dissocié, pour "écranter" les fonctions ioniques du polyélectrolyte. Dans de bonnes conditions de sulfonation, la viscosité évolue peu avec le taux de sulfonation. L'exemple de la PSS<sup>140</sup> permet de montrer l'intérêt de la viscosité pour détecter la dégradation de polyélectrolytes lors de sa mise en forme. De même le suivi par viscosité du vieillissement de PBPSH indique des coupures de chaînes. Ainsi un suivi de la viscosité peut éviter un test en pile.

Nous n'avons pas évoqué l'épaisseur des membranes dont dépendent naturellement les propriétés mécaniques. Mais là encore le test mécanique n'est pas le seul paramètre à considérer. Une faible épaisseur est recherchée pour diminuer la chute ohmique mais est limitée par la tenue mécanique et les problèmes de perméabilité aux gaz<sup>34</sup>. Seule la prise en compte de l'ensemble des propriétés permet de définir un optimum d'épaisseur pour un couple poly-



électrolyte/mise en forme. Pour une grande partie des membranes actuelles, l'épaisseur est le plus souvent comprise entre 20 et 200  $\mu\text{m}$ .

## V Propriétés de perméabilité

Une caractéristique importante pour une membrane de pile à combustible est d'être imperméable aux perméants qui l'alimentent: l'hydrogène ou le méthanol et l'oxygène ou l'air. La sélectivité de cette perméabilité (PBI/PS<sup>141</sup>, Radel A<sup>142</sup>, PSS sulfoné<sup>68,143</sup> substituées<sup>144</sup> ou traitées au brome<sup>145</sup>,...) peut être utilisée pour la séparation des gaz. Les perméabilités dépendent du taux d'humidité et de la mise en forme puisque les perméants s'absorbent, diffusent puis se désorbent à la surface des membranes humides. Dans le cas d'une membrane, la perméabilité est liée à la solubilité du perméant dans la phase aqueuse et dans le polyélectrolyte. Les quantités de perméant échangées sont habituellement exprimées en volume dans les conditions standard de température et de pression (STP), d'où les unités utilisées (1  $\text{cm}^3(\text{STP})$  contient  $4,46 \cdot 10^{-5}$  mol.). Le coefficient de perméabilité  $P(\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$  exprimé en Barrer (1 Barrer =  $10^{-10} \cdot \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-18} \cdot \text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )<sup>116,142,146,147</sup> est défini par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{P \cdot \Delta p}{e}$$

$\Phi(\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$  est le flux de perméant à travers une surface unitaire de membrane d'épaisseur  $e$  (m) sous une différence de pression partielle  $\Delta p(\text{Pa})$ <sup>143-145,148</sup>. Ce flux est identique au flux diffusant dans le film, donc proportionnel au coefficient de diffusion, mais également au gradient de concentration entre les deux faces de la membrane, lui-même proportionnel à la solubilité. Nous avons donc :

$$P = D \cdot s$$

$D(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  est le coefficient de diffusion et  $s(\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1})$  le coefficient de solubilité. De plus, la concentration d'équilibre  $c(\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3})$  à chaque interface est proportionnelle à la pression partielle du gaz  $p(\text{Pa})$  (loi de Henry) :

$$c = s \cdot p$$

### V<sub>1</sub> Coefficients de perméabilité aux gaz

Les données sont difficiles à comparer du fait de la différence de protocoles expérimentaux et de définitions. Afin de faciliter la comparaison des données présentées dans les tableaux A<sub>9</sub> et A<sub>10</sub>, seules les mesures effectuées dans des conditions opératoires comparables ont été retenues. Les valeurs ont été ramenées à la même unité.

Tableau A<sub>9</sub> : Coefficients de perméabilité à l'hydrogène et à l'oxygène.

Membrane	Coefficient de perméabilité à l'hydrogène/100-Barrers	Coefficient de perméabilité à l'oxygène/100-Barrers
Nafion <sup>®</sup> 117 <sup>34</sup> 1050-1250 mbar <sup>52</sup> 100%HR <sup>36</sup> 4 21	7 (85°C), 2 (30°C), 5 (25°C)	3 (85°C), 1 (30°C) 0,8 (25°C) 0,03 (30°C) 0,9 (20°C)/0,025 (20°C) 0,17
Nafion <sup>®</sup> 115 <sup>110</sup>		1 (90°C), 0,25 (20°C)
Flemion <sup>®</sup> R (S et T) <sup>34</sup>	8 (85°C), 3 (30°C)	4 (85°C), 2,5 (30°C)
BAM3G 407 <sup>36</sup> (100% HR)		0,12 (30°C)
PSS <sup>140</sup> (DS = 1)	1,8	0,087
PEEK-WC (70% SO <sub>3</sub> H) <sup>52</sup>	6 (25°C)	0,4 (25°C)
Teneur en poids de H <sub>3</sub> : PSS (0,92 méq·g <sup>-1</sup> ) <sup>21</sup> 0/3,5/7,1 % PSS (1,07 méq·g <sup>-1</sup> ) <sup>21</sup> 0/3,5/7,1/12,1 % PSS (1,38 méq·g <sup>-1</sup> ) <sup>21</sup> 0/3,5/7,1/12,1 %	0,002/0,003/0,004  0,004/0,012/0,025/0,03  0,19/0,14/0,1/0,1	
PVdF-g-PSSA <sup>4</sup> Non réticulé <sup>149</sup> Réticulé avec 5% en volume de BVPE/de DVB <sup>149</sup>	0,1 0,09/0,05	1,8-4,8 (20°C)
Nafion <sup>®</sup> 117/PTFE (C-325 <sup>#</sup> )		1,2 (90°C), 0,28 (20°C)
Nafion/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>116</sup> 82°C/163°C	0,05/0,4	

Nous pouvons seulement dégager des grandes lignes tant les fenêtres de perméabilité sont variables selon les sources. Les membranes sont globalement de deux à dix fois plus perméables au dihydrogène qu'au dioxygène. Toutefois l'oxydation à l'anode du dihydrogène est rapide. Dans tous les cas, la perméabilité augmente avec la température. Les membranes perfluorées sont plus perméables que les polyaromatiques d'un ordre de grandeur pour un taux de sulfonation de 1 mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup>. La sulfonation des polysulfones fait augmenter leur perméabilité mais l'ajout d'un hétéropolyacide tel que l'acide phosphatoantimonique la fait baisser à partir d'un taux de sulfonation de 1,38 mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup>. Le composite Nafion/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>116</sup> présente une perméabilité plus faible que les membranes perfluorées sans adjuvants. Ces deux exemples montrent l'influence importante que peut avoir l'interaction ionique polyélectro-

lyte/hétéropolyacides sur la perméabilité aux gaz. Mais les interactions ou modifications sont à considérer au cas par cas. Les membranes PVdF-g-PSSA<sup>4</sup> ou Nafion®117/PTFE sont peu perméables grâce à une «matrice» hydrophobe. Le PEEK-WC n'est pas beaucoup plus performant que les membranes perfluorées en terme de perméabilité, mais il ne peut être représentatif de tous les PEEK sulfonés.

## V<sub>2</sub> Coefficient de perméabilité au méthanol et flux (crossover)

Peu de valeurs de coefficients de perméabilité sont rapportées alors qu'ils donnent une indication plus fine du niveau de perméabilité au méthanol. Le Nafion®117 a un coefficient de perméabilité de  $231 \cdot 10^{-8} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1}$  sous 120 mbar de méthanol alors que celui de le PEEK-WC (70%  $\text{SO}_3\text{H}$ )<sup>52</sup> n'est que de  $1,9 \cdot 10^{-8}$  dans les mêmes conditions. Pour le Nafion®117, le rapport des coefficients de perméabilité entre l'eau et le méthanol est de 7<sup>52</sup>.

Dans le cas du méthanol, le flux est appelé crossover. Une partie des membranes étant des candidates potentielles pour les piles au méthanol, il est intéressant de comparer les flux de méthanol (crossover).

Tableau A<sub>10</sub> : Flux (crossover) de méthanol.

Membrane	Flux de méthanol /10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> (STP)·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	
Nafion <sup>®</sup> 117	3,4 <sup>59</sup>	
Nafion <sup>®</sup> 117 <sup>58</sup> 120°C/80°C/25°C	0,9/0,2/0,04	
Nafion <sup>124</sup> 22°C/60°C	0,02/0,05	
12 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 21°C et 1 bar <sup>60</sup>	0,04-0,07	
12 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 80°C et 2,8 bar <sup>60</sup>	0,14-0,16	
3 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 80°C/2,8 bar <sup>60</sup>	0,17-0,31	
Nafion <sup>®</sup> 117 <sup>63</sup> (50% v/v méthanol)	0,015 (30°C)	
NR <sup>®</sup> -111 <sup>32</sup> (22°C, 100% HR, 3,44 bar)	<0,23	
NR <sup>®</sup> -112 <sup>32</sup> (22°C, 100% HR, 3,44 bar)	<0,12	
S-PAOP <sup>58</sup> (irradié à 20 Mrad) 120/80/25°C	0,5/0,08/0,03	
Sulfonated Polyphosphazene (irradié à 20 Mrad) <sup>60</sup>		
12 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 21°C/1 bar	0,003	
12 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 80°C/2,8 bar	0,07-0,08	
3 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 80°C/2,8 bar	0,12	
S-PAOP7 <sup>60</sup>		
12 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 21°C/1 bar	<0,006	
12 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 80°C/2,8 bar	0,3; 0,15 (20 Mrad)	
3 mol·L <sup>-1</sup> MeOH, 80°C/2,8 bar	0,03-0,05 (10-40 Mrad)	
P-PAOP <sup>58</sup> (irradié à 40 Mrad) 120/80/25°C	0,19/0,04/0,005	
P-PAOP <sup>60</sup>	0,03	
48% S-PAOP(CEI 1 mmol·g <sup>-1</sup> ) + 47% PAN + 5% benzo-phénone <sup>59</sup>	0,5	
PEC 90/10 <sup>63</sup>	0,024	
PEC 25/75	0,015	
(évolution monotone dans les compositions intermédiaires)		
ETFE réticulé (DVB) sulfoné <sup>90</sup>	90°C	130°C
NEM 20 (42% de greffage)	2	4,5
NEM 21 (31% de greffage)	0,9	2,3
NTDA-DAPPS <sup>54</sup> 30°C/50°C	0,3/0,8	
Nafion <sup>®</sup> /Chabazite <sup>124</sup> 22°C	0,01	

Nous retrouvons des tendances similaires à celles observées pour les gaz avec les membranes perfluorées. Elles sont les plus perméables et leurs performances ne sont guère améliorées par l'ajout d'une charge telle que la chabazite<sup>124</sup> ou la montmorillonite<sup>9</sup>. Nous avons, dans l'ordre décroissant de perméabilité au méthanol : ETFE réticulé<sup>90</sup> > Nafion > NTDA-DAPPS<sup>54</sup> > PEC et Nafion/Chabazite<sup>124</sup> > P-PAOP<sup>60</sup> > S-PAOP<sup>58</sup> (irradié à 20 Mrad) > Polyphosphazènes sulfonés (irradié à 20 Mrad)<sup>60</sup> > S-PAOP<sup>760</sup> > P-PAOP<sup>58</sup> (irradié à 40 Mrad). Les polyphosphazènes seraient donc les meilleurs candidats en terme de perméabilité au méthanol.

Le crossover du méthanol dans une membrane de type Nafion est important, celui d'un composite S-PAOP/PAN est 5 fois inférieur. Plusieurs solutions pour y pallier ont été envisagées<sup>150</sup> comme l'électrodéposition de polypyrrole sur la surface de la membrane de Nafion<sup>151</sup>, l'addition de céramiques<sup>90,150</sup> ou d'acides minéraux<sup>150</sup>, le dépôt de nanoparticules de carbone<sup>90</sup> ou d'une couche de polymère plus imperméable<sup>90</sup> comme les polyvinylalcools sulfonés.

Comme pour le coefficient de perméabilité, les polyphosphazènes sont les moins problématiques en terme de crossover dans les exemples cités, alors que les polyaromatiques optimisés voire chargés sont, en terme de perméabilité, les candidats les plus sérieux pour les piles fonctionnant à l'oxygène.

## VI Comportements chimique et électrochimique

Nombres d'études de polyélectrolytes n'évaluent pas leurs stabilités chimique et électrochimique. Dans les deux cas, il convient de tester la membrane dans les conditions les plus proches de son fonctionnement. En effet les protocoles ex situ, ou dits de vieillissement, ne sont pas révélateurs du comportement en fonctionnement. Le test en pile et plus particulièrement de durée de vie<sup>152</sup> ne donne pas la cause d'un dysfonctionnement éventuel. Des arrêts prématurés peuvent être liés à l'un des constituants, la membrane par exemple, mais aussi au mode d'élaboration de l'EME, à la qualité du contact couche active/membrane, etc. Ainsi une membrane de polyimides sulfonés préparée par Yin et al.<sup>54</sup> présente une grande partie des qualités d'une membrane Nafion® mais la durée de vie de la membrane dans l'eau chaude ne dépasse pas 180 h en fonctionnement. Les tests en pile en présence de contaminants par exemple ne permettent pas une localisation des pertes de performances dans les différents éléments constitutifs de l'EME<sup>153</sup>. En fonctionnement, la membrane au cœur de l'EME doit supporter un environnement "hostile" auquel le squelette macromoléculaire du polyélectrolyte doit résister.

### VI<sub>1</sub> Stabilité chimique

Le milieu environnant est essentiellement constitué d'eau entre 50°C et 95°C dans les piles à basse température associé à un pH légèrement acide. Viennent s'ajouter à ce milieu les

gaz dissous, hydrogène et oxygène essentiellement, et liquides tels que le méthanol pour les DMFC, le platine et autres catalyseurs (des métaux nobles en général) à l'interface Electrode/Membrane, ainsi que le carbone à la fois substrat et collecteur électronique. Ces associations (Pt/C, chaleur et eau par exemple) sont rédhibitoires pour la stabilité de certaines fonctions organiques comme les fonctions esters. A ces conditions, il faut ajouter les espèces produites par les réactions électrochimiques aux électrodes tels que les protons, le peroxyde d'hydrogène<sup>154</sup>, les radicaux<sup>3,57,60,65,155</sup>  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$  ou les électrons. La pile en fonctionnement constitue ainsi un milieu agressif.

- Les prétraitements : objectifs et procédures

Des protocoles pour éliminer les impuretés et régénérer l'acidité des membranes ont été proposés pour les membranes perfluorées comme le Nafion®. L'eau utilisée est toujours déionisée pour éviter au maximum la substitution des protons des fonctions acides. La membrane est tout d'abord immergée dans une solution aqueuse à 2<sup>26</sup> ou 3%<sup>34,101,126,151,156</sup> en volume ou en poids<sup>101</sup> de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) entre 80<sup>26,101,156</sup> et 100°C<sup>34,126,151</sup> pendant 45<sup>151</sup> min à 1<sup>34,101,126,156</sup> h. Ce premier bain est censé détruire les impuretés formées lors de la synthèse, la mise en forme et le stockage. Un second traitement consiste à plonger la membrane dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,5<sup>126,156</sup> ou 1<sup>34,101,151</sup> mol·L<sup>-1</sup> entre 80<sup>26,101,156</sup> et 100°C<sup>34,126,151</sup> pendant 45<sup>34,151</sup> min à 1 h<sup>26,101,126</sup> afin d'obtenir exclusivement des sites ioniques sous forme acide. Entre ces deux bains peut être intercalé un lavage à l'eau pour rincer le premier bain et éliminer ses résidus à 80<sup>101</sup> et 100°C<sup>34,126</sup>. Finalement un bain en eau déionisée vient conclure le protocole de préparation et le stockage éventuel de la membrane se fait dans l'eau<sup>101,126,151,156</sup>. Aldrich propose de traiter le Nafion® par trois bains successifs d'acide nitrique (ou éventuellement chlorhydrique) à 3 mol·L<sup>-1</sup> sous agitation à 80°C. Les membranes sont lavées à l'eau distillée puis séchées sous azote 3 h à 100°C<sup>30</sup>. Ce traitement doit permettre d'obtenir le Nafion® sous la forme acide sans trace organique ou ionique. Ce traitement adapté au Nafion® reste dur et probablement partiellement destructif pour beaucoup d'autres polyélectrolytes. De tels traitements ont été mis au point pour le Nafion®. Ils sont devenus une norme pour le prétraitement avant les caractérisations et finalement un test de stabilité chimique.

Le premier bain avec l'eau oxygénée chaude est dénaturant et destructif pour une grande partie des nouvelles membranes. Il n'est d'ailleurs pas toujours justifié et les autres bains suffisent à nettoyer la membrane. Le peroxyde d'hydrogène à de telles concentrations n'est pas non plus nécessaire et une concentration d'au maximum 1% en moles<sup>154</sup> reste suffisante. On l'observe en général à l'interface Anode/Membrane puisque la source en est

l'oxygène non consommé à la cathode qui a traversé la membrane<sup>65,155</sup>. Il n'est donc justifié ni pour le prétraitement ni pour une étude de stabilité chimique sinon à de faibles concentrations et par comparaison. Des prétraitements plus doux sont utilisés pour laver et régénérer l'acidité surtout quand la membrane est obtenue sous forme alcaline. Plusieurs exemples sont illustrés par le traitement des polysulfones sulfonés qui ont été les plus étudiés. Après un lavage à l'eau, il est effectué un lavage à l'acide<sup>91</sup>, chlorhydrique par exemple ( $0,1^{44}$  ou  $1^{129}$  mol·L<sup>-1</sup>), à 50°C-60°C pour Lufrano et al.<sup>129</sup>, de 8<sup>44</sup> à 15<sup>129</sup> h suivi d'un rinçage et d'un stockage dans l'eau<sup>91</sup>. Linkous et al. ont utilisé le même genre de traitements pour les S-PEEK<sup>43</sup>. Une mole par litre maximum d'un acide tel que l'acide chlorhydrique avec des températures ne dépassant pas 80°C semble être des conditions raisonnables et peuvent servir en même temps de test de stabilité chimique ou de «vieillissement». Pour une forme alcaline (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.), la concentration de l'acide peut être un peu plus importante, pour échanger la totalité des cations, 2 mol·L<sup>-1</sup> d'acide sulfurique bouillant durant 24 h<sup>41</sup> par exemple.

- Tests de «vieillissement»

Des tests simples, qui permettent d'estimer la stabilité chimique future de la membrane, ont été proposés. Les polyélectrolytes sont plongés dans de l'eau chaude à 80°C par exemple et un test à la pliure est effectué ; à intervalle de temps réguliers, un échantillon de membrane est sorti et plié, ce test est poursuivi jusqu'à la rupture du premier morceau de film<sup>54</sup>. Ce test permet d'évaluer la dégradation chimique d'une membrane car elle a pour conséquence des coupures de chaînes et donc des détériorations mécaniques. Ainsi un polyimide sulfoné tel que NTDA-DAPPS tient 200 h et NTDA-BAPBDS plus de 1000 h alors que les copolymères NTDA-BAPFDS/ODA(2/1) et NTDA-ODADS/ODA(1/1) tiennent respectivement moins de 7 et 25 h<sup>54</sup>. Sur un test simple des candidats peuvent donc être évalués. Dans cet exemple précis relatif aux polyimides, nous voyons l'importance du choix et de la synthèse des monomères de départ dans la conception de telles membranes par rapport à leur application. Ce test simple à l'eau chaude permet également de mettre en évidence la fragilisation de certaines membranes avec l'augmentation du taux de sulfonation. Ainsi la stabilité chimique donc mécanique des PEEK sulfoné au-delà d'un taux de sulfonation de 60% décroît brutalement<sup>8</sup>.

- Les radicaux libres

La présence de traces de radicaux libres est peu étudiée<sup>154,157</sup>. Ils seraient véhiculés par l'eau de la cathode, où ils sont présumés être produits, au cœur de la membrane<sup>155</sup>. Ils pourraient aussi résulter d'un crossover de l'oxygène et être générés à l'anode. La réticulation

des polyélectrolytes, permettant de diminuer le phénomène de crossover, augmente aussi la stabilité chimique des polyélectrolytes<sup>155</sup>. Mais un compromis est à trouver, une réticulation importante peut faire chuter la conductivité ou rendre cassante la membrane. Dans le tableau A<sub>11</sub>, les principaux sites d'attaque sont indiqués par une flèche. Ces sites sont associés à une stabilisation par effet mésomère des radicaux formés. Il faut noter que les radicaux libres attaquent les noyaux aromatiques alors que les membranes perfluorées, telles que le Nafion<sup>®</sup>, sont insensibles à l'action des radicaux libres, d'où une stabilité chimique supérieure.

**Tableau A<sub>11</sub> : Sites d'attaque possibles par les radicaux libres.**

155	Sites d'attaque possibles des radicaux (flèches)
PEK	
PSU	
FEP-g-PSA	
BAM3G	

Des attaques sur les noyaux aromatiques sont possibles et affecteront prioritairement les carbones les plus riches en électrons, à savoir en positions ortho et para des groupes alkyles et éthers. En général, la position para est déjà substituée et donc protégée. De plus l'attaque des sites ortho est favorisée par la présence en position méta de  $-SO_3$ . Panchenko et al.<sup>155</sup> ont mis au point un dispositif de détection, en fonctionnement, de ces radicaux libres en couplant à la pile une détection par résonance paramagnétique,  $^3O_2$  est alors utilisé comme combustible<sup>155</sup>. Dans le cas des composites, des spectres RX avant et après les traitements à l'eau chaude, à l'eau oxygéné ou à l'acide permettent de suivre le comportement de la membrane face à ces tests de vieillissement<sup>19</sup>. De même les spectres infrarouges permettent



d'optimiser la sulfonation, l'incorporation de charges ou d'acide et donc d'améliorer la tenue chimique de ces polyélectrolytes<sup>18</sup>.

Au niveau du comportement chimique, il se dégage donc trois grandes lignes :

- des tests avec des réactifs très agressifs. Il n'est pas certain que des tests aussi durs, qui ne reflètent pas les conditions de fonctionnement, ne conduisent pas à écarter des polyélectrolytes par ailleurs bien adaptés aux piles à combustible.
- des protocoles normalisés peu agressifs du type eau à 80°C pour éliminer les plus mauvais candidats et établir un classement selon la stabilité chimique,
- des tests plus complexes qui permettent d'expliquer voire de quantifier les dégradations éventuelles (IR, RMN, etc.). Ils sont plus constructifs car ils permettent un choix judicieux des monomères.

## VI<sub>2</sub> Comportement électrochimique

Les électrolytes ne doivent pas être électroactifs dans la fenêtre électrochimique définie par les potentiels d'oxydation du dihydrogène (couple  $H^+/H_2$ ) et/ou du méthanol) et de réduction du dioxygène (couple  $O_2/H_2O$ ) sur les catalyseurs présents aux électrodes. Les voltampérométries à balayage linéaire en tension sur la membrane permettraient de détecter l'oxydation ou la réduction de groupes caractéristiques du polyélectrolyte étudié si l'électrode de référence utilisée et le système complet étaient viables<sup>151</sup>. Un montage classique consiste en un dépôt sur une électrode à disque tournant<sup>154</sup>. Le Nafion<sup>®151,152,158-162</sup>, l'Aciplex-S<sup>®</sup> 1004<sup>26</sup>, le Dow<sup>26</sup> ou les composites PEDOT/PSS<sup>161</sup> et PEDOT/PVS<sup>161</sup> ne présentent pas d'électroactivité avec cette méthode couramment utilisée. Park et al.<sup>163</sup> se servent de la voltampérométrie cyclique pour vérifier les caractéristiques de leurs électrodes entre deux campagnes d'acquisition de spectres d'impédance sur électrode tournante. Il montre aussi par la même occasion la stabilité électrochimique de polysulfones sulfonés dans le domaine de potentiels d'une pile en fonctionnement. Il est aussi possible d'observer l'influence de l'épaisseur de la membrane ou d'une série de cycles sur l'allure du voltampérogramme en suivant la réduction des protons et leurs espèces solvatées<sup>158</sup>. Lorsque l'électrolyte est non aqueux et que les solvants éventuels ont une fenêtre redox incluant celle de l'eau, le système peut être évalué tel quel par voltampérométrie<sup>115</sup>. Ces études du comportement électrochimique sont rares et les études à partir de membranes dissoutes dans un solvant sont presque inexistantes. A travers ces exemples nous voyons que le comportement électrochimique des membranes est observé à l'occasion d'études sur les électrodes d'une EME ou sur des catalyseurs d'une électrode composite. Nous avons donc essentiellement des indications sur les

membranes perfluorées qui sont stables électrochimiquement en pile. Les études des nouvelles membranes sont donc à faire afin de prévenir leur fragilité éventuelle.

D'autre part, des protocoles ex situ de vieillissement chimique et électrochimique ont été définis. Guo et al.<sup>3</sup> utilise un mélange 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /4 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  à 68°C. La perte de masse éventuelle est évaluée au bout de 24 h. Le Nafion®117 et le polyphosphazène réticulé à  $1,4 \text{ H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  n'ont pas été dégradés alors que le polystyrène sulfoné réticulé CMX a été détruit. Des auteurs utilisent le réactif Fenton 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /30 ppm  $\text{FeSO}_4$  à 30°C<sup>54,57</sup>. Les temps de début et de fin de dissolution sont relevés. La dissolution du copolymère NTDA-DAPPS débute 3 h après la mise en contact avec le réactif et est complète en 10 h alors que les copolymères NTDA-BAPFDS/ODA (2/1) et NTDA-ODADS/ODA (1/1) commencent à se dissoudre respectivement au bout de 16 et 24 h et gardent une partie d'insolubles d'après les travaux de Yin et al.<sup>54</sup>. Les copolymères (aryléther sulfoné/alcanes fluorés) se dissolvent en 6 h dans le réactif Fenton à 25°C<sup>54</sup>. Ce type de tests très agressifs sert à comparer les stabilités chimiques et électrochimiques de polyélectrolytes mais ne donnent pas d'indications précises sur leurs comportements. De plus, ils ne sont pas représentatifs du milieu électrolytique d'une pile.

Finalement, au niveau du comportement électrochimique, les tests de vieillissement durs ne sont pas des moyens d'investigations très fins. Les études électrochimiques des polyélectrolytes en solution ou sous forme de films restent des moyens d'investigation à développer. En couplant ces études à des analyses ultérieures (RMN, IR, chromatographies, etc.), comme pour les études chimiques, il devient possible de faire un choix argumenté des monomères à choisir. La pertinence de tels tests est à montrer.

## VII Coûts, toxicité et protection de l'environnement

Le Nafion® a non seulement des problèmes de perméabilité et de performance au-delà de 80°C, liées à une faible hydrophilie du squelette perfluoré<sup>164,165</sup> mais aussi mécaniques à haute température. Les recherches actuelles de polyélectrolytes à même de se substituer à de telles membranes visent bien sûr à répondre aux exigences précisées ci-dessus de perméabilité, de performance au-delà de 80°C et de tenue mécanique mais ce ne sont pas les seules raisons. Ces nouveaux polyélectrolytes doivent en outre satisfaire à des critères de coût et de recyclage éventuel dans l'éventualité d'un développement à l'échelle industrielle<sup>54,166</sup>.

### VII<sub>1</sub> Coût des polyélectrolytes pour piles à combustible

Selon les références, les coûts estimés des membranes peuvent être très différents. Ce coût est calculé pour l'ensemble synthèse/mise en forme. Les données les plus abondantes

sont relatives aux membranes perfluorées dont les prix sont les plus réalistes du fait d'un stade commercial. Le Nafion coûte<sup>73</sup> de 400 à 1200 €·m<sup>-2</sup> suivant la quantité produite. Le Dow est plus cher que le Nafion, Du Pont de Nemours ayant pris un peu d'avance sur le marché des membranes perfluorées. Les membranes de Ballard, dont la General Electric est à l'origine, sont obtenues à des coûts bien inférieurs et sont de sérieuses concurrentes dans le domaine des membranes fluorées. Toutefois un doute sérieux plane sur leurs qualités thermomécaniques.

**Tableau A<sub>12</sub> : prix de polyélectrolytes pour piles à combustibles.**

Membranes	Prix/€·m <sup>-2</sup>
Nafion®	840 <sup>165</sup> , 600 <sup>26</sup> , 960 <sup>66</sup> , 720-1200 <sup>128</sup> , 900 <sup>5,36,45</sup> , 400 <sup>90,167</sup> , 720 (84-144 €·kW <sup>-1</sup> ) <sup>65</sup> , 450 (63 €·kW <sup>-1</sup> ) 2150 (SORAPEC en petites quantités)
Dow	180 €·kW <sup>-1</sup> (Pt 18 €·kW <sup>-1</sup> ) <sup>26</sup> , 1920 <sup>5</sup>
BAM3G (Ballard)	60-192 <sup>36</sup>
Polyélectrolytes à base d'ETFE irradié	25 <sup>90</sup>
Polyélectrolytes des années 90	24-660 <sup>5</sup>

Le coût estimatif des membranes étudiées depuis le début des années 90 est situé entre 24 et 660 €·m<sup>-2</sup>. Ces prix les rendent très attractives par rapport aux concurrents fluorés mais restent estimatifs en l'absence de production à l'échelle industrielle. Néanmoins les objectifs affichés<sup>26</sup> se situent entre 15 et 240 €·m<sup>-2</sup> en raison du faible coût des produits de base.

La membrane reste un poste important du cœur de pile et le sera de plus en plus avec la baisse de coût des électrodes et des plaques bipolaires<sup>152</sup> dans l'optique d'une production en série.

## VII<sub>2</sub> Toxicité et environnement

L'impact sur l'environnement reste peu abordé<sup>65,150</sup>. Nombre d'études visent à vérifier la conformité aux normes type ISO 14040 relative à l'impact sur la santé<sup>168</sup>. Le recyclage des membranes reste difficile. Du Pont préconise leur incinération en conformité avec les juridictions locales<sup>32</sup>. Au-delà de 200°C, la décomposition du Nafion® génère différents sous produits plus ou moins toxiques: SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HF, CO, R<sub>f</sub>COF, COF<sub>2</sub> etc.<sup>30</sup>. Les études des produits volatils de dégradation thermique, permettent d'évaluer leur toxicité éventuelle. Ces études utilisent souvent plusieurs techniques couplées : analyse infrarouge<sup>14,42</sup>, couplage thermogravimétrie/spectrométrie de masse<sup>54</sup>, couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse<sup>42</sup> ou couplage thermogravimétrie/infrarouge/spectrométrie

de masse<sup>132</sup>. Le Japon a développé une recherche importante sur la réduction des déchets, leur réutilisation et leur recyclage<sup>169</sup>. Les sociétés japonaises Asahi Glass Co (producteur en autres du Dow) et Nittetsu Chemical Engineering, par exemple, ont annoncé avoir mis au point une technique de recyclage pour une résine perfluorée<sup>170</sup> qui sera mise en oeuvre dès juin 2004. Dans ce procédé, la résine fluorée est transformée en fluorure de calcium, source de fluor pour la synthèse ultérieure de polymères. Il n'est pas encore question de recyclage de membranes perfluorées mais ce type de polymère fluoré est un déchet industriel pour lequel la principale difficulté réside en la gestion des gaz issus de la décomposition thermique. Quoiqu'il en soit le recyclage des membranes perfluorées reste un frein à leur utilisation en grande série.

Ces différents problèmes dus au potentiel toxique et/ou polluant sont peu évoqués comme la pollution générée par l'utilisation de piles à combustible en général<sup>150</sup> (production de combustible, transport du combustible<sup>171</sup>, production et émission d'eau, etc.). Hohlein et al. montrent que les piles à combustibles sont certes moins polluantes mais qu'elles délocalisent le problème<sup>78</sup>. Pour que nous puissions parler d'énergie propre il faut que la production du combustible, l'hydrogène par exemple le soit. Des annonces sont faites dans ce sens comme l'accord entre le conseil général de l'Isère et le CEA<sup>172</sup> qui envisagent de produire l'hydrogène à partir de biomasse (le bois, les déchets verts, etc.) ou l'électrolyse de l'eau en aval des centrales hydroélectriques. Air Liquide pour sa part envisage de produire l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables (photovoltaïque, éolien)<sup>173</sup>. L'Islande est pionnière dans la production d'hydrogène de façon renouvelable grâce à ces ressources géothermiques. Même si les effets ne sont pas toujours aussi dramatiques que les conséquences des filières énergétiques utilisées de nos jours, il est important de les envisager dès maintenant. Mais il est plus souvent retenu l'avantage d'une pile, au premier abord source d'énergie propre, par rapport à tous autres systèmes utilisant notamment des énergies fossiles<sup>92</sup> qui ont une image polluante plus visible.

## VIII Bilan

Comme nous l'avons vu, le choix d'un polyélectrolyte demande la prise en compte de nombreuses caractéristiques dont le tableau suivant permet le bilan.

**Tableau Bilan : +++/notable, ++/acceptable, +/désavantage, O/résultats contradictoires ou/et divers.**

	Membranes perfluorées	Polysulfones sulfonés	PEEK sulfonés	Polyphosphazènes sulfonés/phosphonés	Polysiloxanes sulfonés	Composites	Polyimides sulfonés	Autres
Conductivité	+++	++	++	++/+++	O	+++	+++	++
Dégradation	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	
Transition vitreuse	++	++	++	+	+			+
Propriétés mécaniques	+++	+++	+++			+/O	++	+/++/O
Perméabilité aux gaz	+	++	++			++		+/++
Perméabilité au méthanol	+		++	+++		+	++	+/++
Comportement chimique	+++	++	++	+++			+++	+
Comportement électrochimique	+++	++	++	+++			+++	
Coût	+	+++	+++					
Impact envi- ronnemental	+	+++	+++	Déchets des grou- pes phosphonés?				+++/O
Bilan	+++//++	+++	+++	++	+	++/O	++/+++/O	++

Il apparaît que les polysulfones sulfonés et les polyéthercétones sulfonés sont d'excellents candidats suivis des membranes perfluorées, qui, d'un point vu purement technique, sont encore les plus optimisées. Ce groupe est suivi par les polyphosphazènes et quelques candidats plus exotiques qui présentent des propriétés remarquables à exploiter. Les composites et polyimides sulfonés donnent des résultats contradictoires et comprennent des populations hétérogènes parmi lesquels certains candidats pourraient être retenus. Enfin la majorité des polyélectrolytes à base de polysiloxanes ne sont pas encore viables pour l'utilisation en PEMFC.

Un choix définitif reste difficile par des caractérisations incomplètes en particulier sur la stabilité chimique et électrochimique. Ceci nous a incité à développer des études sur des molécules modèles qui miment les motifs de répétition des polyélectrolytes.



# CHAPITRE B

## Molécules modèles

<b>I PRESENTATION</b> .....	<b>55</b>
I <sub>1</sub> Contexte.....	55
I <sub>2</sub> Synthèse.....	57
<b>II TEMPERATURES CARACTERISTIQUES</b> .....	<b>59</b>
II <sub>1</sub> Température de dégradation (T <sub>d</sub> ).....	59
II <sub>2</sub> Températures de fusion (T <sub>f</sub> ) et de transition vitreuse (T <sub>g</sub> ).....	61
II <sub>3</sub> Conclusions .....	63
<b>III ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE</b> .....	<b>63</b>
III <sub>1</sub> Cadre de l'étude.....	63
III <sub>2</sub> Choix du solvant et de l'électrolyte support .....	64
III <sub>3</sub> Comportement électrochimique des molécules modèles .....	68
III <sub>4</sub> Etudes en présence de gaz.....	75
<b>IV CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>75</b>





---

## B Molécules modèles

### I Présentation

#### I<sub>1</sub> Contexte

Comme nous l'avons vu, les polyélectrolytes à squelette aromatique, les polysulfones sulfonés, les PEEK sulfonés et certains polyimides sulfonés en particulier, sont de bons candidats pour la réalisation de membranes de piles à combustible basse température. Il ressort de l'étude bibliographique précédente que les connaissances sur leur activité électrochimique restent faibles. En pratique, dans la plage de potentiels définie par les réactions d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode, les membranes ne doivent pas présenter d'activité électrochimique. Classiquement, le domaine d'électroactivité d'un solvant est entendu comme le domaine dans lequel se produit des réactions chimiques autres que celles du solvant. Pour éviter toutes ambiguïtés, le domaine d'électro-inactivité d'une espèce (molécule, solvant, etc.) est, dans la suite et par définition, le domaine de potentiels où l'espèce n'est ni réduite ni oxydée dans un milieu donné.

Les investigations directes sur une membrane sont délicates. Les dépôts sur électrodes permettent une étude des paramètres de diffusion d'espèces électroactives (dioxygène, couple redox, etc.) et de leur réaction à l'électrode<sup>174-178</sup> mais demeurent mal appropriés pour définir l'électro-inactivité d'une membrane. Cette méthode peut conduire à une électro-inactivité apparente car la densité de courant représentative d'éventuelles réactions électrochimiques de la membrane est de très faible intensité. La contribution faradique de la densité de courant totale est souvent noyée dans la contribution capacitive du voltampérogramme. De plus, soit des précyclages sont effectués et les quelques espèces électroactives présentes à l'interface membrane/conducteur électronique ont déjà été consommées soit ils ne sont pas effectués et la réponse due aux traces d'espèces électroactives parasites telles que les traces de solvants masque la réponse de la membrane.

Afin d'amplifier l'intensité mesurée, il faut accroître la surface active du système électrochimique. L'étude d'une électrode composite dans laquelle les catalyseurs, présents notamment dans une électrode pour pile à combustible, sont noyés dans un liant constitué par le polyélectrolyte à étudier permet ainsi d'augmenter le nombre de sites électrochimiques actifs<sup>161,179,180</sup>. Dans ce cas la principale difficulté reste la mise en forme de l'électrode composite en évitant les contaminations et les résidus d'espèces électroactives que constituent les traces de solvant<sup>181</sup>. Une méthode intermédiaire consiste à déposer l'électrode directement sur la membrane<sup>160,182</sup>. Une membrane composite constituée du polyélectrolyte à étudier et

d'un polymère conducteur électronique percolant électroinactif<sup>159</sup> est aussi une voie à explorer. Dans tous les cas, la qualité de l'interface et son étude<sup>183-185</sup> sont primordiales. Les études en solution sont difficiles à mener car il faut trouver un solvant du polyélectrolyte avec une fenêtre d'électroinactivité suffisamment importante pour une étude électrochimique.

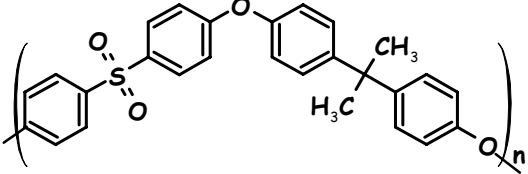
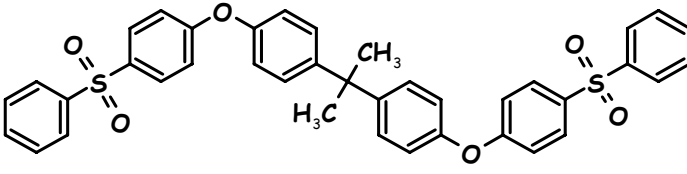
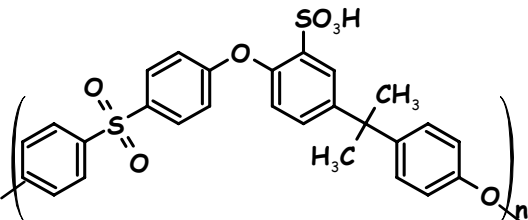
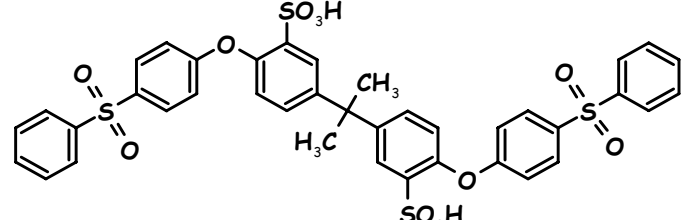
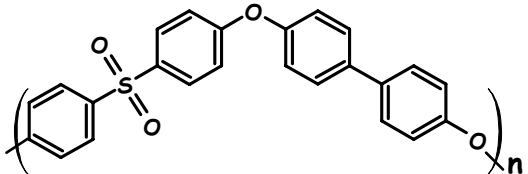
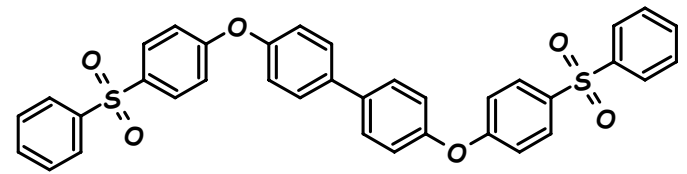
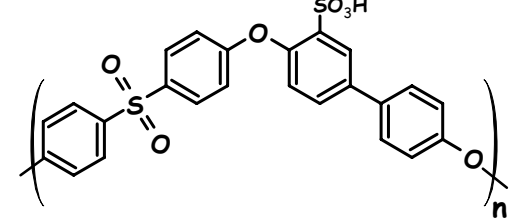
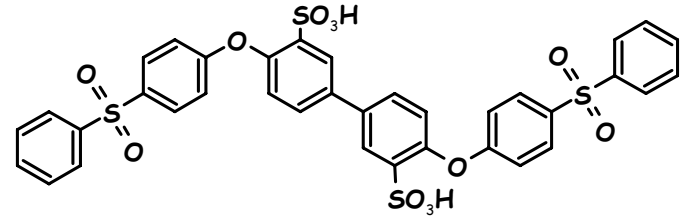
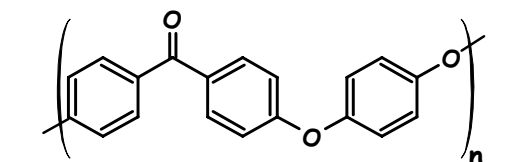
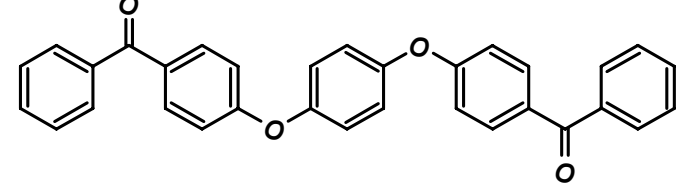
C'est pourquoi nous avons utilisé des molécules modèles reproduisant les motifs de répétition de différents polyélectrolytes. L'utilisation de molécules modèles, de faible masse molaire sous leur forme sulfonée et non sulfonée et potentiellement solubles en milieu aqueux, permet d'amplifier les réactions en réduction et/ou en oxydation qui pourraient dégrader les membranes préparées avec les polyélectrolytes correspondants. Les éventuelles dégradations électrochimiques des membranes lors du fonctionnement d'une pile apparaissent essentiellement à l'interface électrode/membrane alors que dans le cas des molécules modèles, le produit éventuellement électroactif est constamment renouvelé à l'électrode de travail. La première partie de notre travail concerne la synthèse de ces molécules modèles et leur caractérisation. Leurs études thermique et électrochimique par voltammétrie cyclique sont ensuite présentées. Ces propriétés sont comparées à celles des polymères correspondants.

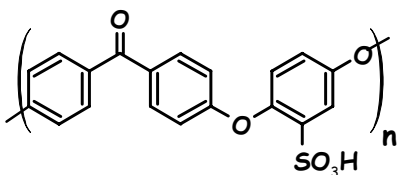
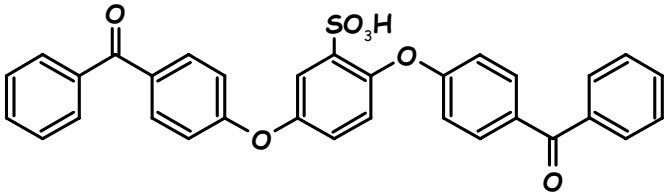
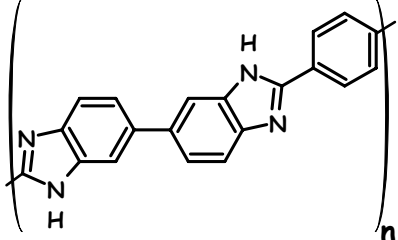
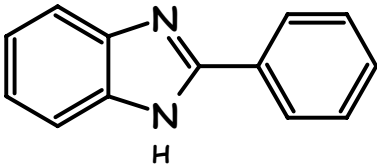
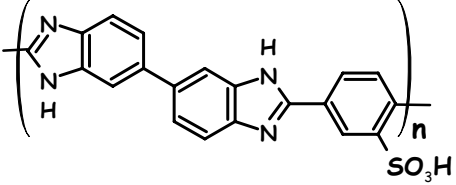
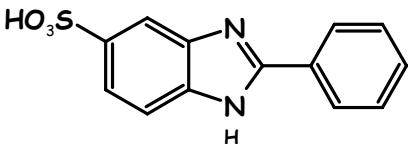
L'utilisation de molécules modèles pour la comparaison d'électroactivités est peu fréquente. Toutefois N. Chaix et al. ont mené une étude électrochimique comparative des polyacrylonitriles et polyméthacrylonitriles à partir de molécules modèles, respectivement l'isobutyronitrile et la pivalonitrile (triméthylacétonitrile)<sup>186</sup>. Sinon il existe surtout des études de stabilité à l'hydrolyse de molécules modèles<sup>187</sup>. Les produits sont analysés afin de remonter au mécanisme d'hydrolyse. Il est possible aussi d'établir des liens entre les groupes substituants un phénol, classés grâce à leur constante de Hammett (rapport entre les pKa d'un acide benzoïque substitué et non substitué), et leur photodégradation<sup>188</sup>. Ce genre d'études demanderait à être comparé à celles de polymères contenant des groupes phénols. Des études de dégradation électrochimique sont menées, en présence d'acide sulfurique et de platine massif, en fonction des constantes de Hammett des substituants des acides utilisés comme molécules modèles<sup>189</sup>. Ces démarches sont intéressantes pour l'évaluation des polymères utilisés dans les piles à combustible. Des molécules modèles perfluorées imitent ainsi la présence de membranes de type Nafion® pour l'étude de la réduction de l'oxygène sur de l'or<sup>157</sup>. Les modélisations théoriques font aussi appel à des molécules modèles. Elles sont plus faciles à paramétrer. Paddison et al. utilisent par exemple l'acide paratoluène sulfonique pour leur modèle de diffusion dans des PEEK sulfonées et hydratées<sup>190</sup>.

## I<sub>2</sub> Synthèse

Nous avons synthétisé six molécules dont les structures sont précisées et comparées à celles des polymères associés dans le tableau B<sub>1</sub>.

**Tableau B<sub>1</sub> : Structure des molécules modèles et de leurs polymères associés.**

Polymère	Molécule Modèle associée
 <p>Polysulfone Udel®</p>	 <p>Bisphénol-A-Ether sulfone (BAES)</p>
 <p>Polysulfone Udel® sulfoné</p>	 <p>Bisphénol-A-Ether sulfone sulfonée (BAESS)</p>
 <p>Polysulfone Radel®</p>	 <p>Bisphénol Ether sulfone (BES)</p>
 <p>Polysulfone Radel® sulfoné</p>	 <p>Bisphénol Ether sulfone sulfonée (BESS)</p>
 <p>polyétheréthercétone (PEEK)</p>	 <p>Ether Cétone (EC)</p>

 <p>polyétheréthercétone sulfoné (PEEKs)</p>	 <p>Ether Cétone sulfonée (ECS)</p>
 <p>polybenzimidazole (PBI)</p>	 <p>2-phénylbenzimidazole (ΦBI)</p>
 <p>polybenzimidazole sulfoné (PBIS)</p>	 <p>acide 2-phényl-5-benzimidazole sulfonique (ΦBIS)</p>

Les motifs de répétition des polymères, leur enchaînement ainsi que la disposition relative des groupes fonctionnels ont été respectés dans les molécules modèles. Il n'est pas nécessaire de chercher à reproduire une molécule modèle ayant la masse molaire la plus proche du monomère. Ce but amènerait à avoir des fonctions absentes dans le polymère considéré, ce qui nous éloignerait de notre objectif. Cette démarche peut amener à une différence de stœchiométrie dans les fonctions organiques entre la molécule et son monomère associé.

La procédure de synthèse de ces molécules est décrite en partie expérimentale (partie I<sub>1</sub>). Les polyaryléthersulfones sont préparées soit par polycondensation en solution entre un diphénolate de sodium et un dérivé chloré soit par une réaction de Friedel-Crafts, entre un dichlorure de sulfonyle et un éther aromatique, catalysée par de petites quantités d'acides de Lewis (FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>). Nous avons utilisé la première méthode pour la synthèse des molécules modèles des polysulfones, du PEEK et de leurs formes sulfonées. Cette voie s'apparente à une réaction de Williamson habituelle. Les molécules prises comme modèle de la polybenzimidazole et de sa forme sulfonée sont des produits commerciaux (Aldrich).

Nous avons caractérisé les différentes molécules modèles par RMN du proton <sup>1</sup>H et du carbone <sup>13</sup>C (partie expérimentale). Nous pouvons ainsi vérifier la pureté des produits et déterminer le taux de sulfonation. Les différentes BAESS et BESS obtenues ont des taux de sulfonation compris entre 0,9 et 1,2. Nous avons utilisé celles qui avaient les taux de sulfonation les plus proches de 1. L'ECS et la ΦBIS ont des taux de sulfonation de 1.

## II Températures caractéristiques

Pour l'ensemble des molécules, nous avons déterminé leur température de début de dégradation, leur point de fusion et, le cas échéant, leur température de transition vitreuse. Les valeurs correspondantes sont reportées dans le tableau B<sub>2</sub>.

**Tableau B<sub>2</sub> : Températures caractéristiques des molécules modèles\*.**

Molécule modèle	Température de fusion/°C à 2°C·min <sup>-1</sup>	Température de transition vitreuse/°C à 2°C·min <sup>-1</sup>	Températures de début/fin de dégradation et/ou de sublimation/°C à 10°C·min <sup>-1</sup>
EC	192,0 189,6+/-0,2 (189,3+/-0,3 à 4°C·min <sup>-1</sup> )		320/510
ECS	73,2+/-0,5		Dégradation >190 Sublimation 140
BAES	183,5+/-0,5 180,3+/-0,3		360/600
BAESS	110,4(?)	93,3	180/600
BES	236,5+/-1,5 234,8	59,4	300/600
BESS			150/580
ΦBI	298,0	-23,6	Dégradation >400 Sublimation 270
ΦBIS	430,7(?)	93,6(?)	360/530

\*

En *Italique*, les mesures sont obtenues par DSC modulée à 5°C·min<sup>-1</sup> avec une période de 60 secondes et une amplitude d'oscillations de 0,796°C ce qui évite tout refroidissement.

Nous n'avons pas observé, de façon reproductible, une température de fusion pour la BESS. Nous pouvons l'expliquer par un début de dégradation à basse température dès 150 C. Les points d'interrogation traduisent un doute sur la valeur réellement observée après les différentes DSC effectuées.

### II<sub>1</sub> Température de dégradation (T<sub>d</sub>)

Le début de la dégradation a été pris pour la détection d'une perte de masse de 5% mesurée par ATG. Pour les molécules modèles sulfonées comme pour les polymères associés, cette dégradation correspond en partie à leur désulfonation qui est distincte de la dégradation du corps de la molécule. Nous avons ainsi deux pertes de masses successives, bien dissociées pour la BAESS et la BESS. Vu la masse des groupements sulfoniques, leur perte quantifiée par ATG, ne peut pas être confondue avec celle de d'eau. Par contre nous pouvons raison-

nablement supposer que la dégradation de molécules modèles conduit plus rapidement à des espèces volatiles que celle des polymères associés.

Dans la figure B<sub>1</sub>, nous avons comparé les températures correspondant à 5% de perte de masse sous atmosphère d'hélium des molécules modèles et de leurs polymères associés, à l'exception du polysulfone Radel® et sa forme sulfonée dont nous avons relevé les valeurs sous air. Les températures de début de dégradation des polymères utilisés sont les plus représentatives des valeurs trouvées dans la littérature<sup>8,16,21,42,45,46,51</sup> et des nôtres.

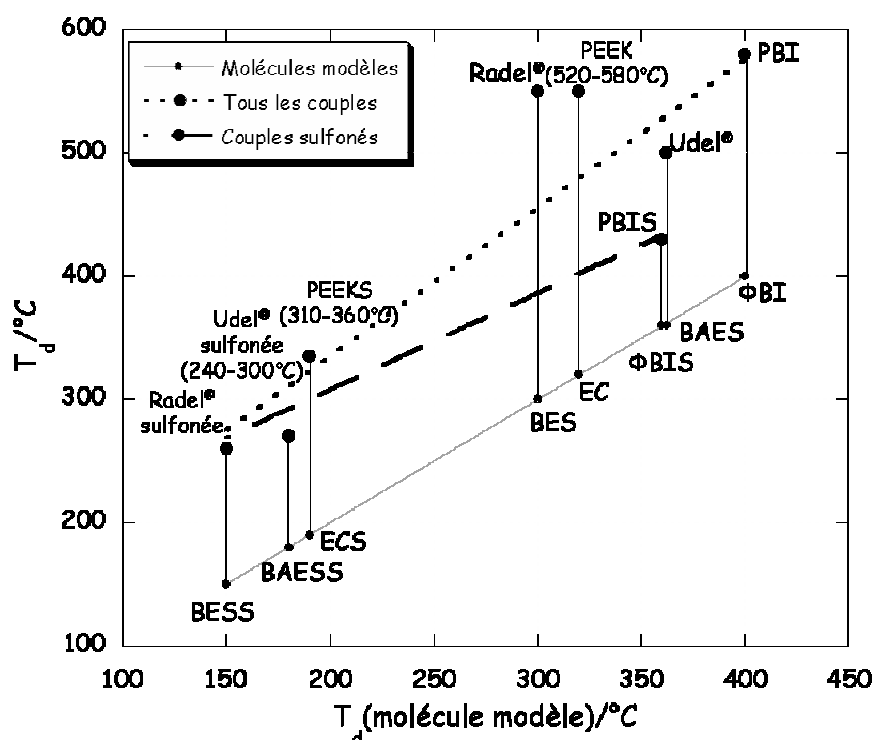


Figure B<sub>1</sub> : Comparaison des températures de début de dégradation mesurées pour les molécules modèles et leurs polymères associés. Celles du PBI, du PBIS, du PEEK et du PEEKS sont issues de la littérature<sup>8,16,21,42,45,46,51</sup>. Les lignes verticales relient les couples molécule modèle/polymère et définissent la différence de température de dégradation.

Qualitativement nous observons que les  $T_d$  des polymères sont plus élevées que celles des molécules modèles. Pour les trois familles de polyaromatiques, sulfonés et non sulfonés, les  $T_d$  des molécules modèles et des polymères associés sont dans le même ordre, à l'exception du couple BAES/polysulfone Udel®. Nous avons pris une moyenne des températures de début de dégradation aux différents taux de sulfonation pour un couple donné. En effet le départ du premier groupe sulfonique dépend peu du taux de sulfonation, comme nous avons pu le vérifier aussi bien sur les molécules modèles que sur les polyélectrolytes associés.

Le couple  $\Phi$ BIS/PBIS se démarque, leur  $T_d$  est supérieure à leur homologue non sulfoné. R. W. Kopitzke<sup>42</sup> a montré que la sulfonation de films de polybenzimidazole conduit à un polymère de structure mal définie et très réticulé. Des liaisons entre les  $\Phi$ BIS durant la sulfonation ne peuvent être envisagées au vu des spectres RMN. La  $\Phi$ BIS a une température de fusion élevée ( $T_f=430^\circ\text{C}$ ) et supérieure à celle de sa molécule non sulfonée ( $\Phi$ BI). Cette structure cristalline peut engendrer une limitation de la mobilité des molécules  $\Phi$ BIS pouvant limiter leur cinétique de dégradation.

Il semble difficile de faire des prédictions plus quantitatives à partir d'un nombre restreint de molécules modèles. Une régression linéaire est cependant possible et donne :

$$T_d(\text{polymère})/^\circ\text{C} = 85 + 1,22 \cdot T_d(\text{molécule modèle})/^\circ\text{C}$$

Néanmoins, pour les molécules modèles sulfonées et leurs polyélectrolytes associés, les températures de début de dégradation évoluent dans le même ordre. Une régression linéaire avec un écart type moindre est possible. Nous pouvons établir une loi simple pour les espèces sulfonées :

$$T_d(\text{polymère sulfoné})/^\circ\text{C} = 151 + 0,78 \cdot T_d(\text{molécule modèle sulfonée})/^\circ\text{C}$$

Les nombreux thermogrammes effectués<sup>191</sup> par DSC modulée sur les polysulfones Udel® et Radel®, sous leurs formes sulfonées et non sulfonées, dans les mêmes conditions que pour les molécules modèles associés, révèlent des phénomènes exothermiques irréversibles aux températures de dégradation des molécules modèles. Ainsi la température de début de dégradation d'une molécule modèle peut permettre de localiser la température à laquelle son polymère associé commence à se dégrader, avec des coupures de chaînes par exemple, sans pour autant produire des produits volatils. Suite à ces résultats intéressants nous avons essayé de comparer les autres températures caractéristiques.

## II<sub>2</sub> Températures de fusion ( $T_f$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ )

Le taux de sulfonation n'est pas toujours le même entre une molécule modèle et son polymère associé. De plus la  $\Phi$ BIS n'est pas sulfonée sur la même position du cycle aromatique que son polymère associé car nous avons utilisé une molécule commerciale. Toutefois, dans la mesure du possible, nous avons pris des valeurs de température pour des taux de sulfonation proches entre la molécule modèle et son polymère associé. Nous avons utilisé les  $T_g$  des différents polymères pour tenter d'établir une corrélation avec les  $T_f$  et  $T_g$  des molécules modèles associées. Nous avons aussi essayé d'utiliser les lois empiriques homothétiques qui relient  $T_f$  et  $T_g$  notamment pour les molécules modèles et les polymères.

- Températures de fusion

Le PEEK est le seul polymère semi-cristallin dont la molécule modèle a été étudiée. Il a une température de fusion de 340°C, avec des taux de cristallinité qui peuvent être élevés supérieurs à 50%. Cette cristallinité disparaît pour le polymère sulfoné. Ce phénomène peut être corrélé à la forte baisse de la  $T_f$  après la sulfonation de l'EC, qui chute de 190 à 72°C. La sulfonation des molécules introduit un élément de désordre, diminue ou supprime la cristallinité et, mis à part le cas de la  $\Phi$ BI, abaisse  $T_f$ .

- Températures de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse, difficiles à observer, ont été déterminées en montée en température avec un chauffage exclusif par analyse enthalpique différentielle modulée (DSC modulée). Nous observons, même pour des molécules n'ayant pas de structure moléculaire à faible symétrie (BES et  $\Phi$ BI), des transitions vitreuses. Mais nous n'avons pas assez de données pour éventuellement corréler les  $T_g$  des molécules modèles et des polymères.

- Comparaisons

Les températures de fusion des molécules modèles sont globalement élevées. Cette observation traduit la structure rigide qu'impose l'enchaînement des cycles aromatiques et leurs interactions comme dans les polymères associés dont les températures de transition vitreuse sont élevées. Remarquons que les molécules modèles des polysulfones Radel® et Udel® sont cristallisées alors que les polymères sont complètement amorphes. L'ordre suivant peut être extrait :

$$T_f(\Phi\text{BI}) = 298^\circ\text{C} > T_f(\text{BES}) = 235^\circ\text{C} > T_f(\text{EC}) = 190^\circ\text{C} \text{ et } T_f(\text{BAES}) = 182^\circ\text{C}$$

$$T_g(\text{Radel}^\circ) = 220^\circ\text{C} > T_g(\text{Udel}^\circ) = 185^\circ\text{C} > T_g(\text{PEEK})^{16} = 150^\circ\text{C}$$

L'ordre n'est strictement respecté que pour les polysulfones. L'ajout du groupe diméthyle entre les noyaux aromatiques (Udel®/BAES), que ce soit dans le polymère ou la molécule modèle, apporte une souplesse qui impose ce classement des températures pour les espèces sulfonées ou non.

Pour les composées sulfonées, les températures de fusion des molécules modèles semblent suivre le même ordre que les transitions vitreuses des polymères. Le classement suivant peut être extrait :

$$T_f(\text{BAESS}) = 110^\circ\text{C} > T_f(\text{ECS}) = 73^\circ\text{C}$$

$$T_g(\text{Radel}^\circ \text{ sulfoné}) = 230^\circ\text{C}^{39,45,129} > T_g(\text{PSUS})^{39,45,129} = 210^\circ\text{C} > T_g(\text{PEEKs})^{16} = 200^\circ\text{C}$$



## II<sub>3</sub> Conclusions

La comparaison des températures de fusion et de transition vitreuse des molécules modèles et de leurs polymères associés reste un indicateur qualitatif. La corrélation de toutes ces valeurs est difficile car la sulfonation affecte de façon très différente la phase cristalline des molécules modèles, alors que l'effet de la sulfonation sur la température de transition vitreuse des polymères est plus comparable.

L'observation la plus étayée dans la comparaison des températures caractéristiques des molécules modèles et de leurs polymères associés est la corrélation des fenêtres de stabilité thermique.

## III Etude du comportement électrochimique

### III<sub>1</sub> Cadre de l'étude

De nombreux facteurs peuvent affecter le comportement électrochimique d'une membrane dans une pile en fonctionnement (gaz, eau, température, catalyseur, etc.). Nous avons choisi d'effectuer les premières mesures dans des conditions simples, relativement éloignées des conditions d'utilisation du matériau, puis d'introduire progressivement les facteurs pouvant altérer le comportement électrochimique d'une membrane dans une pile en fonctionnement. Ce concept de "segmentation" et d'évolution progressive a été appliqué à différents niveaux :

- **Au niveau de la molécule :** Les molécules modèles synthétisées reproduisent au mieux les motifs de répétition des polyélectrolytes. De manière à identifier clairement le rôle des groupements sulfonés, nous avons synthétisé les différentes molécules modèles avec et sans les groupes  $-SO_3H$ . Ainsi, si leur introduction entraîne une électroactivité de la molécule, cette dernière pourra être attribuée sans ambiguïté.
- **Au niveau du milieu réactionnel :** Comme nous l'avons vu, l'électrolyte d'une pile à combustible en fonctionnement est un milieu complexe dans lequel coexistent de nombreuses espèces chimiques. Le moyen d'identifier un élément modifiant une électroactivité, parmi tous les éléments présents, passe par l'addition dans un premier temps, un par un, de ces éléments, puis par leur association.

Le plan de notre étude suit ainsi une logique de "complexification" graduelle. Les molécules sulfonées et non sulfonées sont étudiées sur platine à 30°C puis à 80°C sous argon. 80°C est une température légèrement supérieure à celle en fonctionnement pour le type de polyélectrolytes étudiés ici. Une augmentation de la température pourrait, en

augmentant la cinétique des réactions chimiques et/ou électrochimiques rendre une molécule électroactive. L'influence de la température se manifeste surtout lorsque des réactions chimiques (C) sont couplées à des transferts électroniques (E) (CE, EC et ECE)<sup>192</sup>. L'étude du comportement des molécules modèles a été ensuite poursuivie sous atmosphère de dihydrogène ou de dioxygène.

- **Au niveau du matériau d'électrode** : Nous avons fait l'hypothèse que les processus électrochimiques modifiant éventuellement les polyélectrolytes en contact avec le platine dispersé aux électrodes doivent être proches de ceux observables sur platine massif. C'est pourquoi l'étude a été menée sur une électrode de travail en platine massif. L'objectif final serait d'effectuer les études sur une électrode pour PEMFC.

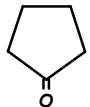
La référence utilisée, notée ANE2<sup>193</sup>, est le couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile<sup>159</sup> avec comme électrolyte support du perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP). Tous les potentiels indiqués le sont par rapport à la référence décrite ci-dessus, elle-même contrôlée par une référence interne : le couple ferrocénium/ferrocène ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  :  $\text{Fc}^+ + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{Fc}$ ). Cette molécule est couramment utilisée en électrochimie en solution. Son couple redox réversible définit un potentiel de référence quasi indépendant du solvant<sup>193</sup>. Sauf indication contraire, les voltampérogrammes débutent par un balayage anodique en partant du potentiel à l'abandon. Le dispositif est décrit dans la partie expérimentale (partie II<sub>4</sub>).

Nous avons d'abord utilisé les concentrations habituelles en molécules à analyser pour ce type d'études, soit de l'ordre de quelques  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , puis avons augmenté les concentrations à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette concentration est encore loin de celle des fonctions  $-\text{SO}_3\text{H}$  dans les polyélectrolytes mais la solubilité de certaines molécules modèles devient difficile à des concentrations supérieures. Utiliser des concentrations élevées pour les molécules étudiées annule la présence de gradients de concentration. L'agitation de l'électrode n'a plus d'influence sur les voltampérogrammes. Le contrôle par diffusion observé aux faibles concentrations n'a plus lieu. Toutefois les concentrations sont largement supérieures à celles des motifs qui se trouvent directement à l'interface électrode/membrane dans une pile.

### III<sub>2</sub> Choix du solvant et de l'électrolyte support

Afin de choisir un solvant commun à toutes les molécules pour effectuer des études électrochimiques comparables, nous avons procédé à plusieurs tests de solubilité. Les résultats sont rassemblés dans le tableau B<sub>3</sub>.

Tableau B<sub>3</sub> : Solubilité des molécules modèles (S : Soluble, s : avec ultrasons, ns : non soluble).

	BAES/BAESS	BES/BESS	EC	ECS	ΦBI	ΦBIS
chloroforme	S	S	s	s	ns	ns
Dichlorométhane	S	S	S	s		
Acétonitrile	s	s	ns	S		
THF	S	S	s	S		
DMSO	s	s	s	S	S	s
Acétone	S	s	s	S	ns	ns
Sulfolane 	S/S	s/S	s	S	S	S

Le solvant doit assurer la solubilisation des différentes molécules synthétisées, permettre une étude en température et posséder un domaine d'électroinactivité strictement supérieur à celui de l'eau qui est un élément omniprésent de l'environnement en fonctionnement. En englobant le domaine d'électroinactivité de l'eau, le domaine d'étude contient les domaines d'étude sous atmosphère de dioxygène et de dihydrogène. Répondant à ces critères, le sulfolane a été choisi comme solvant de l'étude. Il présente l'avantage d'être liquide de 28,6°C à 280°C. L'adjonction d'un électrolyte support à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> abaisse à 25°C cette température de fusion<sup>194</sup>. Des études à des températures de 80°C et au-delà sont ainsi possibles. Il est connu pour être un bon solvant, c'est à dire de solubiliser de nombreuses espèces hydrophiles ou hydrophobes et autorise ainsi un milieu hydro-organique. Nous avons vérifié qu'il permettait de solubiliser les molécules synthétisées, avec ou sans groupements -SO<sub>3</sub>H. Les seules difficultés de solubilisation ont été rencontrées avec l'EC et dans une moindre mesure l'ECS. La présence du groupe sulfone présent dans les polysulfones et dans leurs molécules modèles nous a orienté vers ce choix.

Pour déterminer le domaine d'électroinactivité du sulfolane, nous l'avons étudié seul avec le sel de fond TEAP par voltampérométrie à balayage linéaire en tension (Figure B<sub>2</sub>). L'acétonitrile et le sulfolane sont distillés et stockés sur tamis moléculaire 3 Å.

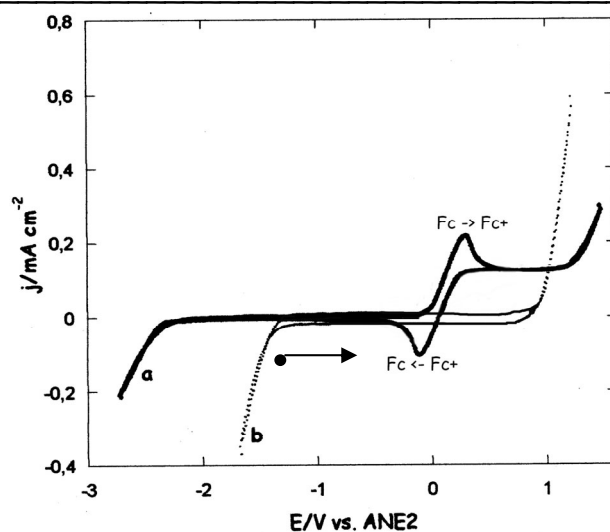


Figure B<sub>2</sub> : Voltampérogramme à 80°C après barbotage d'argon à 100 mV·s<sup>-1</sup> du milieu d'étude (sulfolane + TEAP 0,1 mol·L<sup>-1</sup>) (a) sans eau + 0,1 mol·L<sup>-1</sup> de ferrocène (b) avec 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> d'eau. Le point indique le potentiel de départ et la flèche le sens de balayage.

Compte tenu des concentrations utilisées en ferrocène (0,1 mol·L<sup>-1</sup>), il est très difficile de déterminer précisément les valeurs de potentiels de demi pics  $E_{\frac{1}{2}}$  car  $\Delta E_p$ , la différence des potentiels de pic, est trop importante. A 80°C, le potentiel standard du couple redox ferrocénium/ferrocène est de 0,1 V/ANE2. L'utilisation d'une référence interne peut servir à évaluer le potentiel de jonction<sup>194</sup>. Dans notre cas, l'interface acétonitrile/sulfolane<sup>193</sup> introduit un potentiel de jonction de l'ordre de 20 mV. Le potentiel ferrocénium/ferrocène, quasi indépendant du solvant, est déterminé au préalable dans l'acétonitrile avec la même référence. Ce potentiel de jonction, qui n'est qu'un ordre de grandeur, varie avec la température. Mais dans notre cas les potentiels de jonction sont négligeables vu les  $\Delta E_p$  mesurées (300 mV pour le voltampérogramme de la figure B<sub>2</sub>). Les potentiels donnés par la suite ne sont pas corrigés des tensions de jonction.

La figure B<sub>2</sub> montre que l'électrolyte support s'oxyde dès 1,2 V/ANE2 et se réduit à partir de -2,15 V/ANE2. Nous fixons les potentiels d'oxydation ou de réduction au début d'une variation importante des valeurs de densité de courant. Les ammoniums quaternaires se réduisent entre -2,41 V et -2,11 V/ANE2 dans l'acétonitrile<sup>195</sup>. Les sulfones du type ArSO<sub>2</sub>R se réduisent entre -1,9 V et -2,5 V/ANE2 avec l'élimination d'un arène-sulfinate ArSO<sub>2</sub><sup>-</sup> et RH<sup>195</sup>, ce qui dans notre cas impliquerait l'ouverture du cycle à 5 que forme le sulfolane. Cette fenêtre d'électroinactivité est donc en accord avec les données de la littérature. Nous observons un palier en oxydation autour de 1 V/ANE2 qui est beaucoup moins prononcé à 30°C. Du-

rant l'acquisition, l'électrode est fixe. A 80°C, la convection thermique est en compétition avec les autres modes de transport de matière.

Cet électrolyte support possède donc un domaine d'électroinactivité étendu. Par addition d'une faible quantité d'eau, nous avons vérifié que le domaine de l'électrolyte support englobait celui de l'eau (Fig. B<sub>2</sub>). En effet, dans notre milieu d'étude, le domaine d'électroinactivité de l'eau est compris entre -1,2 V et 1 V/ANE2.

Par la suite il reste des traces d'eau que nous ne cherchons pas à éliminer ou à quantifier. Ainsi les molécules modèles sont placées dans des conditions non anhydres. Dans le cas où un mécanisme passerait par une réaction chimique (EC, CE, etc.) consommant l'eau, en l'absence de cette dernière nous manquerions une fragilité potentielle. Pour identifier la réponse électrochimique de traces d'eau dans notre système, nous avons tracé les voltampérogrammes de la figure B<sub>3</sub>.

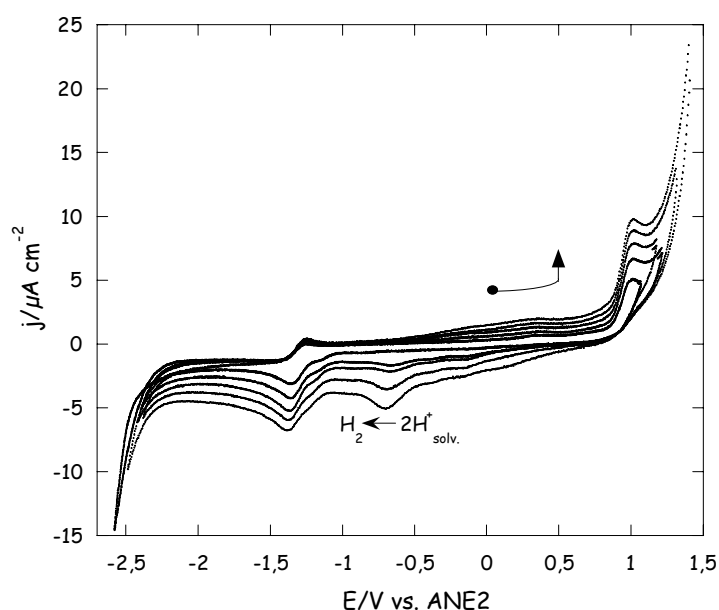


Figure B<sub>3</sub> : Voltampérogrammes à 80°C après barbotage d'argon du milieu d'étude sulfolane/TEAP 0,1 mol·L<sup>-1</sup> à différentes vitesses de balayage  $v_b$  = 100, 200, 300, 400 et 500  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les courbes suivant respectivement les courants croissants (en valeur absolue).

Les voltampérogrammes représentés débutent par un balayage cathodique pour identifier les différentes espèces présentes. Un balayage anodique ne fait apparaître que les couples redox mettant en jeu l'eau. Nous retrouvons les limites du domaine d'électroinactivité de l'électrolyte support. Le pic d'oxydation de l'eau est à 1 V/ANE2. Le pic de réduction de l'eau est un peu décalé à -1,35 V/ANE2. Le pic de réduction à -0,7 V/ANE2 correspond à la réduction des protons solvatés, produits par l'oxydation des traces d'eau. Les densités de courants

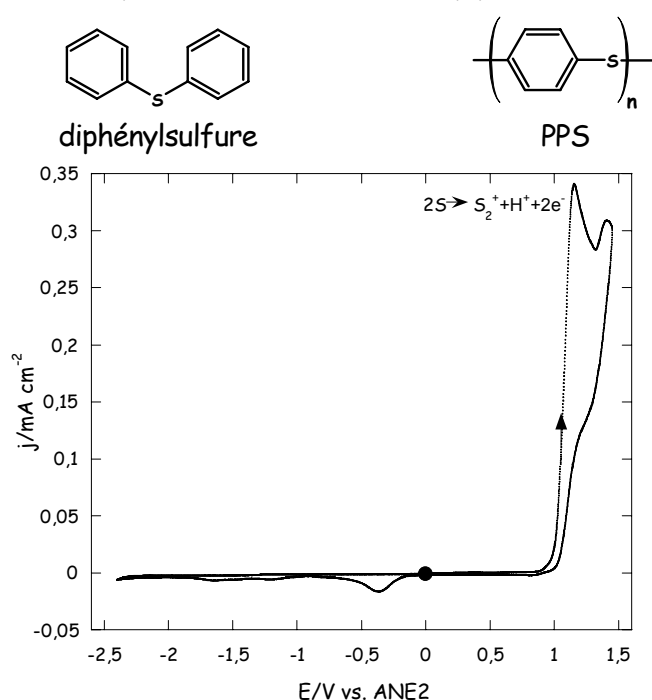
de pic sont proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage et représentatifs d'une cinétique limitée par la diffusion.

### III<sub>3</sub> Comportement électrochimique des molécules modèles

Par la suite, les études ont été menées dans le sulfolane avec  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de TEAP comme électrolyte support. La concentration en molécules modèles est ajustée à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les molécules ioniques sont donc sous forme de sulfonates de tétraéthylammoniums. Dans le cas d'une réponse en courant, une addition de ferrocène à la même concentration de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  permet de préciser le potentiel.

- Etude préliminaire : le diphenylsulfure

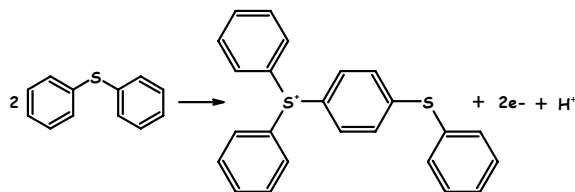
Notre première étude concerne une molécule simple, le diphenylsulfure de structure voisine de celle du polymère commercial, le polysulfure de phénylène (PPS). L'utilisation de polyélectrolytes à base de PPS sulfonés a été proposée pour les PEMFC. Par oxydation on peut attendre la formation de sulfoxydes et, de façon beaucoup plus difficile, de sulfones.



**Figure B<sub>4</sub> :** Voltampérogramme à  $80^\circ\text{C}$  après barbotage d'argon du diphenylsulfure à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $v_b = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Un seul voltampérogramme est représenté en figure B<sub>4</sub>. Mais les potentiels des pics varient très peu avec la vitesse de balayage. Le premier pic à  $1,15 \text{ V/ANE2}$  correspond à l'oxydation irréversible majoritaire biélectronique en milieu aprotique des fonctions thio-

thers des diphénylsulfures en sel de sulfonium<sup>194,195</sup> avec un rendement faradique de 60 à 70% d'après la littérature :



Dans le milieu électrolytique utilisé, contenant entre 0 et 1% d'eau en masse, le rendement faradique en diphénylsulfones varierait de 1 à 4%<sup>194</sup>. Le second pic d'oxydation correspondrait à l'oxydation de l'électrolyte support. Nous n'avons aucun signal en réduction. Cette oxydation majoritaire est rendue irréversible avec l'évolution des produits d'oxydation. Le pic à -0,37 V/ANE2 correspond, comme en figure B<sub>3</sub>, à la réduction d'une partie des protons qui sont libérés durant le processus d'oxydation. Nous pourrions nous attendre à un pic d'intensité plus importante. Or les balayages successifs montrent une passivation partielle de la surface de travail lors de l'oxydation du diphénylsulfure.

Les résultats obtenus montrent d'une part que la méthode retenue est bien adaptée à la détection d'électroactivités et d'autre part que les ionomères à matrice PPS devraient être évités car leur oxydation est voisine de celle de l'eau.

- Etude des molécules modèles

- a) La BAES et la BAESS

Nous avons ensuite étudié le comportement électrochimique des molécules modèles. Les voltampérogrammes de la figure B<sub>5</sub> sont caractéristiques de ceux obtenus pour la BAES et la BAESS.

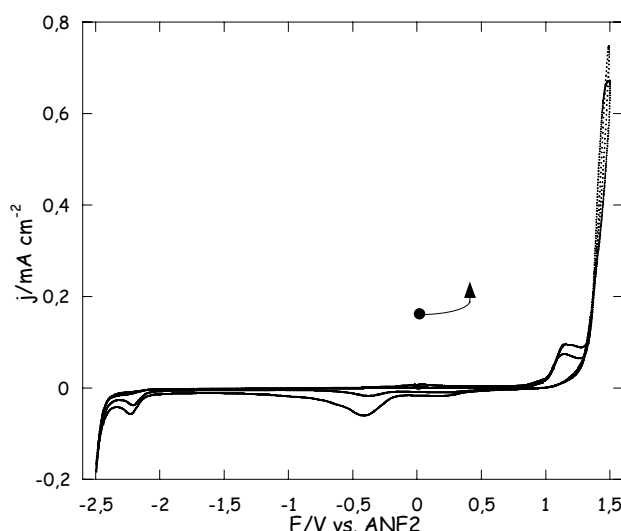
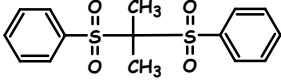


Figure B<sub>5</sub> : Voltampérogrammes à 80°C après barbotage d'argon de BAES à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> à  $v_b = 100$  et 200 mV·s<sup>-1</sup> pour les courbes suivant respectivement les courants croissants (en valeur absolue).

Nous observons les pics d'oxydation de l'eau à 1,1 V/ANE2. Le sulfolane est un solvant basique au sens de Lewis et nous retrouvons la réduction des protons qu'il solvate à -0,4 V/ANE2. Cette observation semble confirmée par l'augmentation du courant de pic lors du passage de la forme sulfonée à non sulfonée.

Dans le même électrolyte support, la diphénylsulfone se réduit en un premier pic à -2,45 V/ANE2<sup>195,196</sup> en milieu protique par un mécanisme ECEC. Quant au groupe diphényle, il se réduit à -2,99 V/ANE2<sup>195</sup> dans l'électrolyte support dioxane/eau (75/25)/TBAI 0,175 mol·L<sup>-1</sup>. Il se réduit à très bas potentiel, ce qui est dû à l'absence de protons en  $\alpha$  et, dans une moindre mesure, en  $\beta$  des noyaux aromatiques<sup>197</sup>. Des travaux sur une alkylsulfone de

formule  montrent une première vague de réduction à -2,12 V/ANE2<sup>196</sup> dans l'électrolyte support DMF/TEABr 0,1 mol·L<sup>-1</sup>. Dans ce cas il se forme des radicaux anions. La substitution du groupe isopropyldène par un noyau aromatique devrait augmenter légèrement la stabilité en réduction.

Or la BAES semble avoir une légère électroactivité en réduction à bas potentiel. La petite vague de réduction à -2,2 V/ANE2 pourrait être attribuée à la formation de radicaux anions. Des traces d'acétonitrile, qui peut se réduire vers ce potentiel<sup>195</sup>, émanant de l'allonge pourraient expliquer ce pic de réduction. Cependant nous n'observons pas cette électroactivité avec les autres molécules modèles, ce qui semblerait aller avec l'hypothèse d'une électroactivité à bas potentiel de la BAES.



Dans le cas de la BAES et la BAESS, l'oxydation en alcools serait indirecte et minoritaire. Il est connu que les diphenyléthers sont très difficilement oxydables<sup>198</sup> et leur dimérisation impossible puisque leurs positions para, les plus réactives du fait de l'effet mésomère donneur des oxygènes, sont bloquées.

Au vu des résultats obtenus avec la BAES, nous pouvons donc penser qu'une fragilité éventuelle de la polysulfone correspondante (Radel®) ne serait pas liée à une électroactivité dans l'eau. En passant à la forme sulfonée (BAESS), nous retrouvons le même comportement électrochimique qu'avec la BAES. Nous pouvons donc en conclure que :

- la fonction arylsulfonique n'est pas électroactive dans les conditions de fonctionnement de la pile,
- la sulfonation ne modifie pas l'électroactivité du squelette polymère.

b) La BES, la BESS, la  $\Phi$ BI et la  $\Phi$ BIS

La BES et la BESS n'ont pas présenté d'électroactivité. Les imidazoles se réduisent à des potentiels assez bas. Le 2,4,5-triphénylimidazole s'oxyde à un potentiel de demi vague de 1,15 V/ANE2 dans l'électrolyte support benzonitrile/TBAP suivi d'une déprotonation dans un mécanisme ECE<sup>198</sup>. De plus les benzimidazoles semblent être encore plus difficiles à oxyder<sup>198</sup>. L'électroinactivité de  $\Phi$ BI et  $\Phi$ BIS que nous observons dans notre domaine d'étude semble donc correspondre à celle décrite dans la littérature. La BES, la BESS, la  $\Phi$ BI et la  $\Phi$ BIS sont donc électroinactives dans le domaine d'électroinactivité de l'eau. Il n'y a pas d'influence notable de la température.

c) L'EC

Les PEEK sont de remarquables thermoplastiques dont les ionomères sont envisagés pour une application en PEMFC comme nous l'avons vu. L'étude de la molécule modèle EC est d'autant plus intéressante que le PEEK n'est soluble que dans des solutions d'acide sulfurique concentrées, peu propices à une étude du comportement électrochimique. Les figures B<sub>6</sub> et B<sub>9</sub> présentent les voltampérogrammes typiques obtenus pour l'EC et l'ECS.

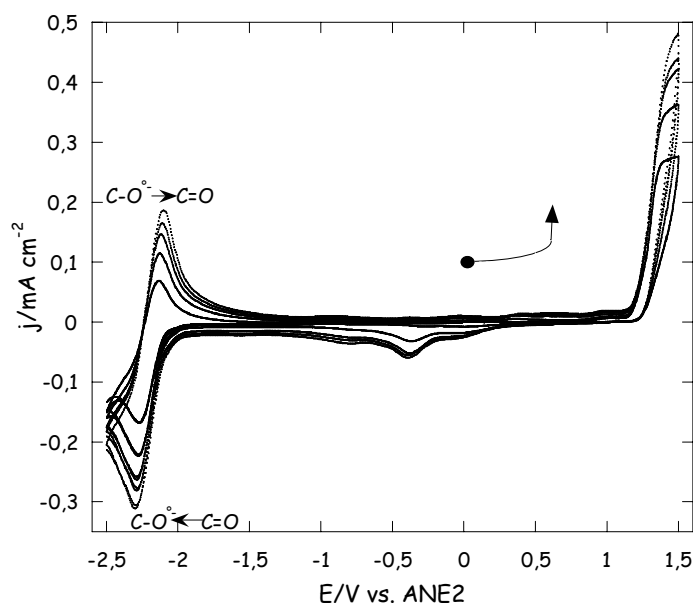


Figure B<sub>6</sub> : Voltampérogrammes à 80°C après barbotage d'argon de l'EC à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> à différentes vitesses de balayage  $v_b = 100, 200, 300, 400$  et  $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les courbes suivant respectivement les courants croissants (en valeur absolue).

Nous observons un couple redox réversible de potentiel standard -2,2 V/ANE2. Il est connu, à travers l'étude du comportement électrochimique de l'acétophénone entre autres, que les cétones aromatiques peuvent se réduire réversiblement en radicaux anions puis en dianions<sup>196</sup>. La littérature indique que la première réduction se produit dans les électrolytes supports DMF/TEAI et DMSO/TBAP respectivement à -2,28 et -2,23 V/ANE2<sup>195</sup>.

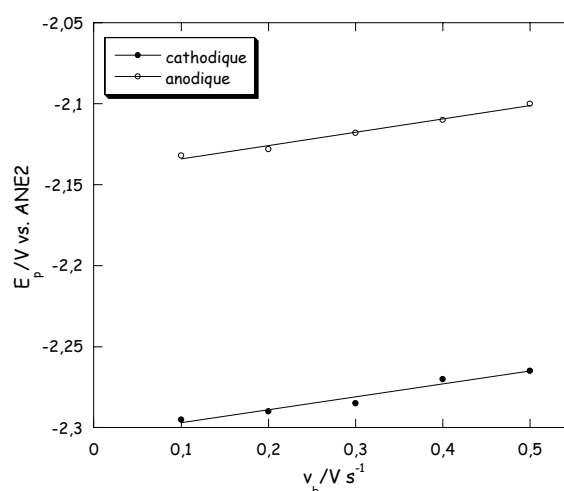


Figure B<sub>7</sub> : Evolution des potentiels de pic ( $E_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage du couple redox de l'EC.

Les potentiels de pic, anodique  $E_{pa}$  et cathodique  $E_{pc}$ , varient assez peu avec la vitesse de balayage, le système redox peut donc être considéré réversible. Le potentiel de pic anodi-

que,  $E_{pa}$ , est de -2,12 V/ANE2 et celui cathodique,  $E_{pc}$ , de -2,28 V/ANE2 à  $300 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ainsi  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,17 \text{ V}$ . L'écart à la valeur théorique (60 mV) peut être dû à la concentration élevée en espèces électroactives qui conduit à déterminer des valeurs des potentiels de pic peu précises. Les différences de potentiels  $\Delta V$  en fonction de la vitesse de balayage, observables sur la figure B<sub>7</sub>, sont de 30 mV en balayage cathodique et de 32 mV en balayage anodique, entre 100 et  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La légère variation des  $E_p$  avec  $v_b$ , les droites  $|i_p|$  vs.  $v_b$  ne passant pas par l'origine, etc. pourraient provenir de la formation de pinacols (formation d'un diol par dimérisation des espèces radicalaires), qui rendrait irréversible la réduction. Mais à C et  $v_b$  variables,  $i_p/Cv_b^{\frac{1}{2}}$  variant peu, une réaction chimique couplée à une réaction électrochimique est peu vraisemblable. D'ailleurs le couplage pinacolique est peu probable à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique. Nous pouvons donc penser à une chute ohmique trop importante. Celle-ci mesurée par spectroscopie d'impédance est au maximum de  $35 \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Cette valeur, minimisée par le dispositif expérimental (petite surface de travail, distance électrode de travail-référence faible, etc.), est raisonnable. Dans la plupart des résultats donnés, la chute ohmique est de l'ordre de  $10 \Omega\cdot\text{cm}^2$ . En prenant la chute ohmique maximum de  $35 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , nous trouvons une différence de potentiel  $\Delta V$  de 41 mV côté anodique et de 50 mV côté cathodique. Cette chute ohmique que nous ne corrigeons pas dans nos voltammogrammes donne donc un  $\Delta V$  entre les deux pics les plus éloignés en densité de courant du même ordre de grandeur que les  $\Delta V$  trouvés précédemment (figure B<sub>7</sub>). Ces chutes ohmiques sont à prendre en compte. Les électrodes ne sont peut être pas assez polies vu les quantités élevées d'espèces électroactives utilisées qui peuvent continuer à diminuer la surface active. La variation de potentiel serait donc essentiellement due à la chute ohmique.

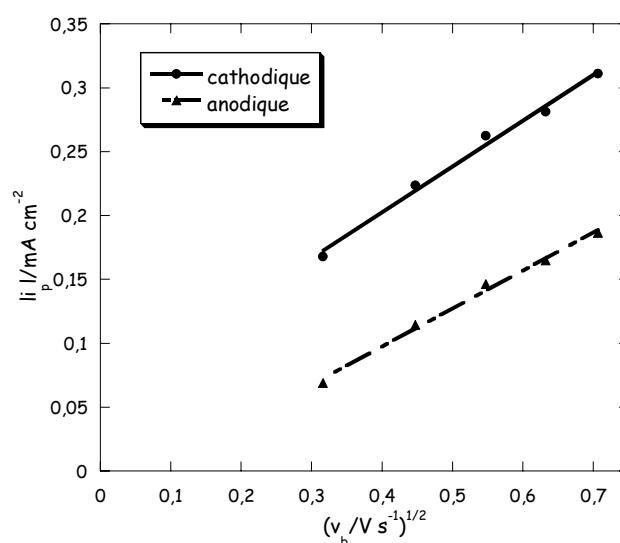


Figure B<sub>8</sub> : Evolution de la valeur absolue des densités de courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du couple redox de l'EC.

Nous déduisons, avec la pente des droites de la figure B<sub>8</sub>, des coefficients de diffusion de l'ordre de  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $D_O = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_R = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), ce n'est qu'un ordre de grandeur vu les concentrations élevées.

#### d) L'ECS

Les voltampérogrammes sont complètement modifiés par la sulfonation avec une réduction qui devient irréversible.

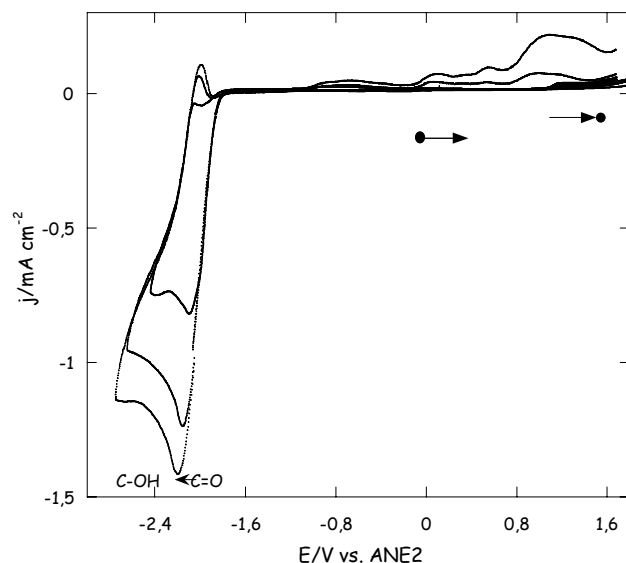
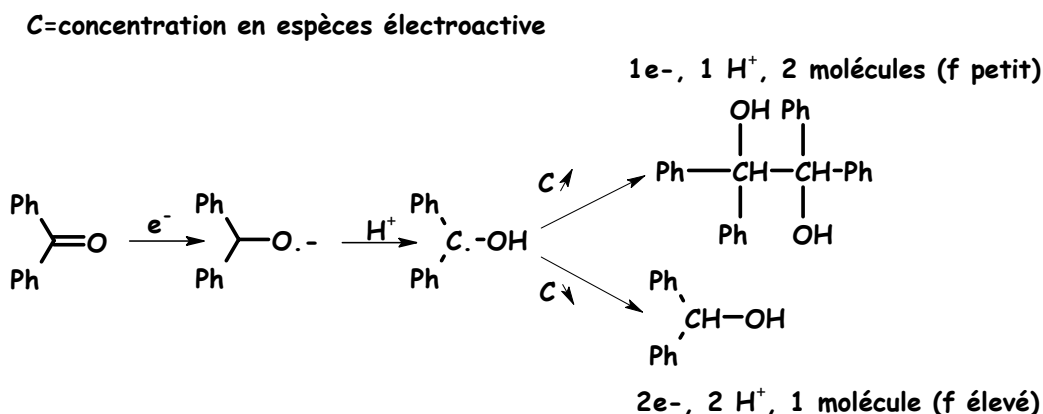


Figure B<sub>9</sub> : Voltampérogrammes à 80°C après barbotage d'argon de l'ECS à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à différentes vitesses de balayage  $v_b = 100, 200$  et  $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les courbes suivant respectivement les courants croissants (en valeur absolue). Les points indiquent les potentiels de début et de fin des voltampérogrammes.

Dans certaines conditions opératoires, dans le cas de cétones en série aromatique, le rendement en pinacols est important. Le schéma  $EC_{\text{dim}}$ , où la réaction chimique est une dimérisation qui conduit aux pinacols, explique le caractère irréversible des voltammogrammes habituellement obtenus et suit un mécanisme monoélectronique. Le schéma suivant résume les principales réactions en compétition :



La concentration en substances électroactives joue un rôle lorsque plusieurs évolutions d'un intermédiaire se déroulent simultanément. En particulier, le résultat de l'électrolyse dépend de la concentration lorsqu'une dimérisation (réaction d'ordre 2) est en compétition avec une réaction d'ordre 1<sup>192</sup>. Nous sommes dans le cas où nous avons une concentration élevée en espèces actives et où le taux de sulfonation  $f$  est assez élevé pour conduire à la formation d'alcools et donc, une formation simultanée de pinacols et d'alcools. Nous observons l'oxydation irréversible de produits de réductions à -1,9 V/ANE2. Tous les produits de réduction ne sont pas solubles et en effectuant une électrolyse, la solution se trouble. Cette électroactivité révélée par l'ECS ne devrait pas affecter la tenue en pile de la PEEK sulfonée car la réduction se produit bien en deçà du domaine de potentiel des PEMFC.

### III<sub>4</sub> Etudes en présence de gaz

Les voltampérogrammes présentés sont effectués à 80°C sur platine et en atmosphère d'argon. Les études électrochimiques après dégazage à l'argon puis un barbotage au dihydrogène ou au dioxygène engendrent naturellement l'apparition de réactions électrochimiques connues liées à la présence de dioxygène et de dihydrogène. Les conclusions sur le comportement électrochimique des molécules modèles ne sont pas modifiées dans le sens où il n'apparaît pas de nouvelles électroactivités significatives dans le domaine d'électroinactivité de l'eau. L'interprétation des voltampérogrammes est en revanche plus difficile. L'oxydation de l'hydrogène ne modifie pas énormément le milieu. Cette oxydation se manifeste essentiellement entre -0,4 et -0,2 V/ANE2. Mais la réduction de l'oxygène produit des radicaux libres  $O_2^{\bullet-}$  (couple redox  $O_2/O_2^{\bullet-}$ ) par exemple qui peuvent accélérer des réactions électrochimiques ou produire des phénols à partir d'aryles alcanes comme nous l'avons vu dans le paragraphe dédié aux comportements chimiques et électrochimiques des polyélectrolytes. Dans le cas des molécules sulfonées, il y a vraisemblablement production de  $O_2^{\bullet}H$  (couple  $O_2/HO_2^{\bullet}$ ) voire  $H_2O_2$  (couple  $O_2/H_2O_2$ ). Ces réductions sont visibles essentiellement entre -1 et -0,5 V avec un système de vaguelettes. Cette zone de potentiels est cohérente avec la littérature qui donne, par exemple, un potentiel standard de -0,090 V/ENH pour le couple  $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$  ( $pK_a=4,8$ )<sup>199</sup>.

## IV Conclusions et perspectives

Nous avons vu que les températures de début de dégradation des molécules modèles étaient sensiblement plus basses, de 100 à 200°C, que celles de leurs polymères associés. Des corrélations sont donc possibles. De fait les molécules modèles agissent comme un révélateur des dégradations thermiques des polyélectrolytes. En effet, étant de masse beaucoup plus faible, leur dégradation conduit à des produits volatils entraînant une perte de masse en ATG.

Par contre, lorsque l'ATG est pratiquée sur les polymères, les dégradations des polyélectrolytes qui doivent se produire dans les mêmes plages de température que leurs molécules modèles ne conduisent à une perte de masse qu'à des températures supérieures. L'utilisation des molécules modèles révèle donc une dégradation thermique qui n'est pas décelable par ATG des polyélectrolytes car les coupures de chaînes donnent lieu à la formation de fragments non volatils. Des DSC modulées effectuées sur les polymères permettent de le confirmer. La base de données demande à être étoffée pour éventuellement trouver des corrélations plus étayées sur les autres températures caractéristiques.

Exception faite du diphénylsulfure, les différentes molécules modèles n'ont montré aucune électroactivité dans le domaine d'électroinactivité de l'eau que ce soit sous atmosphère d'argon, de dihydrogène ou de dioxygène. Ce domaine englobe les potentiels d'étude d'une pile. Du fait de la faible quantité de polyélectrolyte en contact avec l'électrode d'une pile par rapport au renouvellement permanent des molécules modèles à l'électrode de travail, ces études peuvent être vues comme des tests de vieillissement électrochimique accéléré *ex situ*. Il reste à remplacer le platine massif par du platine divisé pour reproduire une électrode de pile à combustible afin de vérifier que le domaine d'électroinactivité des molécules est inchangé. La transposition des observations faites sur les molécules modèles à leurs polymères respectifs doit être prudente, bien que des études antérieures faites sur des molécules modèles<sup>186</sup> aient été corroborées par les observations faites sur leurs polymères associés. Il est clair que si une molécule modèle est électroinactive, le polymère associé le sera. Par contre, un polymère peut s'avérer suffisamment électroinactif alors que sa molécule modèle est électroactive. Ce type d'observations peut résulter de facteurs cinétiques, de la qualité des contacts polymère/électrode, du non renouvellement des espèces dégradées ou à la formation d'une couche dégradée protectrice comme dans les batteries au lithium.

Les résultats obtenus nous confortent dans le choix des matériaux de type polysulfone dont la modification chimique est facile. En dépit d'une électroactivité en réduction, les PEEK sulfonés peuvent être utilisés pour l'application en pile.

Nos travaux actuels portent sur la conductivité de ces molécules et d'autres avec des groupes substituant sur le noyau aromatique portant le groupement ionique  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Ces études pourraient permettre de choisir des groupes favorisant la dissociation de la paire d'ions afin d'augmenter la conductivité ionique des polymères associés. De la même façon, des corrélations sont effectuées entre les potentiels de demi vague en oxydation et réduction de molécules aromatiques substituées et les constantes de Hammett de ces groupes substituants<sup>194</sup>. Enfin une étude de dégradation par des agents susceptibles de dégrader les membranes dans une pile en fonctionnement (eau oxygénée, etc.) est en projet. La faible masse

---

molaire des molécules modèles permet la séparation et la caractérisation fine des produits de dégradation.





## CHAPITRE C

# Sulfonation des polysulfones

I DETERMINATION DU TAUX DE SULFONATION .....	79
II COMPLEMENT SUR LES DOSAGES .....	100
III COUPLAGE MALLS/SEC : IMPACT DE LA SULFONATION SUR LE SQUELETTE D'UN POLYSULFONE .....	103



## C Sulfonation des polysulfones

### I Détermination du taux de sulfonation

La détermination du taux de sulfonation doit être précise et reproductible. Son calcul en utilisant la RMN du proton est connue et avec le nombre de sulfonations effectuées durant le projet, il a pu être affiné. Les résultats par RMN ont été comparés à ceux obtenus par d'autres types de dosage. Les contributions de la thèse à la détermination du taux de sulfonation par RMN du proton et dosage ainsi que les études par viscosimétrie capillaire sont résumées dans la publication suivante soumise pour un numéro spécial d'Electrochimica Acta suite à la présentation de ces travaux au 9<sup>ième</sup> symposium international sur les électrolytes polymères du 22 au 27 août 2004 en Pologne à Mragowo.

#### CHEMICAL AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISATIONS OF SULFONATED POLYSULFONES

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>81</b>
<b>2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>82</b>
2.1. MATERIALS .....	82
2.2. CHARACTERISATION METHODS .....	83
2.2.1. <sup>1</sup> H NMR and <sup>13</sup> C NMR spectroscopies .....	83
2.2.2. Acid-base titration .....	84
2.2.2.1. Acidity estimation of a SPSF by a standard method (heterogeneous titration).....	84
2.2.2.2. Acidity estimation of SPSF by titration in organic medium (homogeneous titration).....	84
2.2.3. Infra Red spectroscopy .....	84
2.2.4. Elemental analysis .....	84
2.2.5. Viscosimetry .....	84
2.2.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	84
<b>3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....</b>	<b>85</b>
3.1. cec characterisation .....	85
3.1.1. Characterisation of SPSF by NMR spectroscopy .....	85
3.1.2. Acid-base titration of SPSF .....	91
3.1.2.1. Titration of SPSF by a standard method (heterogeneous titration).....	91
3.1.2.2. Titration of SPSF by NaOH in organic solution (homogeneous titration).....	91
3.1.3. Characterisation of SPSF by Infra Red spectroscopy.....	92
3.1.4. Characterisation of SPSF by elemental (sulfur) analysis .....	94
<b>3.2. CHARACTERISATION OF THE MACROMOLECULAR PARAMETERS .....</b>	<b>95</b>
3.2.1. Intrinsic viscosities .....	95

---

3.2.2. Thermal characterisation of SPSF (Na) by its $T_g$ (DSC measurements).....	96
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>97</b>
Acknowledgements .....	98
References .....	98

---

## Chemical and physicochemical characterisations of sulfonated polysulfones

P. Genova-Dimitrova<sup>1</sup>, C. Iojoiu<sup>1,2\*</sup>, M. Maréchal<sup>1</sup>, J.-Y. Sanchez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LEPMI ENSEEG, UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, Domaine Universitaire, BP 75  
F-38402 Saint Martin d'Hères Cedex

<sup>2</sup> ERAS-Labo, 222 RN 90, F-38330 Saint Nazaire-les-Eymes

\*Permanent address: Petru Poni Institut de Chimie Macromoléculaire. Iasi, Roumanie  
[cristina.iojoiu@wanadoo.fr](mailto:cristina.iojoiu@wanadoo.fr)

An inventory of physicochemical methods, collecting together the macromolecular techniques and the analytical ones, has been performed. Various chemical and spectroscopic analyses provide accurate determination of the cationic exchange capacity (cec) and enable appropriate methods to be selected in order to obtain rapid and precise information about polysulfone ionomers. Macromolecular characterisations allowed the degradations of polymer skeleton occurring during the industrial processes to be observed.

Key words: sulfonated polysulfone, ionomers, cec, PEMFC, membrane.

### 1. Introduction

The need for alternatives to non-renewable fossil resources as oil, the environmental concerns in relation with greenhouse effect, the stagnation of high power lithium batteries, and the performances of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) have renewed the interest for applying this technology to transportation and stationary applications. Thereafter, PEMFC and its version, based on the use as a fuel of methanol instead of hydrogen i.e. Direct Methanol Fuel Cells (DMFC), aroused a great interest in the electronic applications e.g. laptop and even cellular phones. In both technologies, namely PEMFC and DMFC, the membrane performances i.e. conductivity, gas permeability, lifespan, its cost, its environmental impact are decisive. At present, the perfluorosulfonated membranes e.g. Nafion<sup>®</sup>, Aciplex<sup>®</sup> provide the best performances but all the experts agree on the need for non-fluorinated or fluorine less membranes as alternatives to the previous ones.

Due to their high thermal stability and the ease of sulfonation, high performance polymers based on polyaromatic backbones e.g. polyethersulfones [1-7], polyether-ether ketones [8-10], polyphenylenesulfide [11], polystyrene [12, 13] polyimides [14-16] are often proposed as alternatives to Nafion membranes. The comparison from publications of their performances is however difficult as generally the physicochemical characteristics of the sulfonated ionomers i.e. molecular weight distribution and thermal properties are not reported. In addition the de-

termination of the cationic exchange capacity, cec, is not performed by the same methods. Lastly the determination of the conductivity that strongly depends on the relative humidity is prone to great inaccuracies due to the very low impedances. The comparison between the conductivities reported in literature leads therefore to a wide scattering of the experimental data. For that reason we developed methodologies in order to compare our results with those of the literature. Thus a new device of conductivity cells was recently proposed [17] electrochemical stability was checked from cyclic voltammetries mimicking the polyaromatic ionomers [18].

As the performances of PEMFC membranes and their lifespan are highly dependent on their cationic exchange capacity and on their thermo-mechanical properties, this paper aims to compare the relevant physicochemical characterisations to be performed on ionomers.

## **2. Experimental**

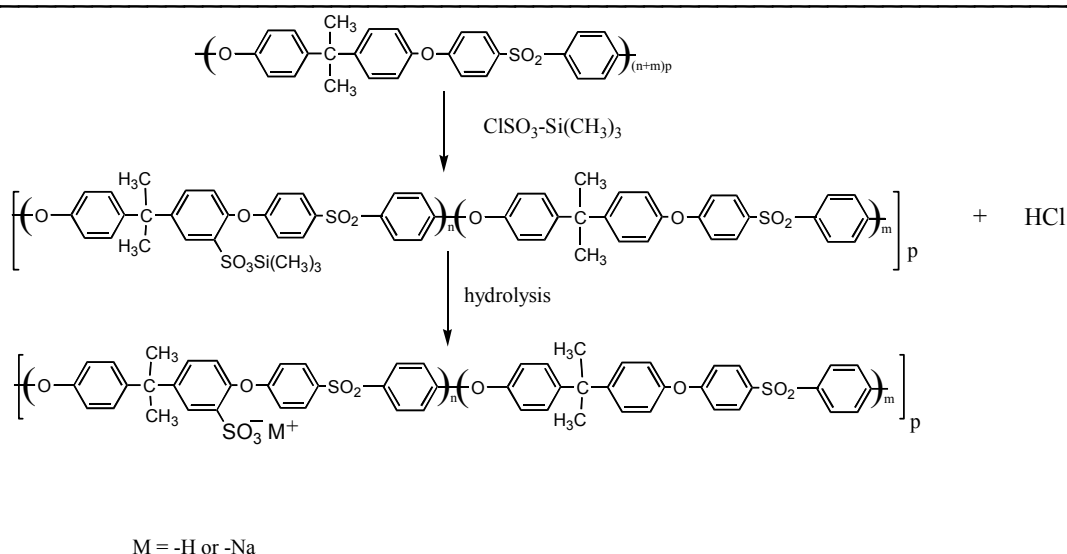
### **2.1. Materials**

#### **PSF**

Polysulfone (PSF) is a broad family of thermostable thermoplastics, commercially available in several grades. The structural formula of Polysulfone (PSF), commercialised by SOLVAY as UDEL P1700 or UDEL 3500 is given below. PSF is an amorphous, transparent and rigid polymer of medium molecular weight whose  $T_g$  is close to 185°C. It is soluble in various organic solvents as methylene chloride, 1,2-dichloroethane, tetrachloroethane, chloroform, dioxane, tetrahydrofuran, dimethylformamide, etc. It is stable up to 400°C in air while above 500°C it quickly decomposes.

#### **Sulfonated Polysulfone (SPSF)**

The sulfonation procedure has previously been reported [2]. SPSF is an example of a polyelectrolyte obtained by chemical modification of a commercial thermoplastic PSF. The sulfonation of PSF is carried out in 1,2-dichloroethane by addition of trimethylsilylchlorosulfonate (scheme 1). The reaction was performed in anhydrous condition under an Argon flux which allows the gaseous HCl, generated by substitution, to be removed promptly. Trimethylsilylchlorosulfonate (TMSCIS) was chosen as sulfonating reagent because it is among the less aggressive reagents [2]. Moreover, due to the formation of a trimethylsilyl sulfonic ester rather than a sulfonic acid the hydrophobic character of PSF is retained and prevents any partial precipitation during the reaction.



Scheme 1: Sulfonation of PSF by trimethylsilyl chlorosulfonate (TMSClS).

The reaction mixture was then stirred for 24 h at ambient temperature and then poured in a molar solution of sodium ethoxide in ethanol, leading to the sodium sulfonate form (SPSFNa). After filtration the polymer was successively washed with ethanol and water and dried under vacuum at 65°C for 48 h. The acidic form (SPSF) was obtained by treatment with HCl in aqueous media. SPSF and SPSFNa are only soluble in highly polar solvents e.g. DMF (dimethylformamide), DMSO (dimethyl sulfoxide), NMP (1-methyl-2-pyrrolidone).

The sulfonation sites were found to be in the bisphenol-A-part of the monomer unit in ortho position to the ether bonds i.e. in meta position of isopropyl moiety. Generally, the sulfonic group content is expressed as the sulfonation degree, *f*, (in mol of -SO<sub>3</sub>H per monomer repeat unit) or as the cationic exchange capacity (cec, in equivalents per kg). The relation between both expressions is almost 2 [2].

## 2.2. Characterisation methods

### 2.2.1. <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies

The SPSF samples with different sulfonation degrees were dissolved in DMSO D<sub>6</sub> (calibrated: δ = 2.49 ppm for the protons et δ = 39.5 ppm for the <sup>13</sup>C) by warming them carefully. A Bruker spectrometer cryospec WM 250 -frequency of 250 MHz for proton and 62.8 MHz for <sup>13</sup>C at 18°C- was used. The NMR spectrum of the original polymer PSF was recorded in CDCl<sub>3</sub> as it has a poor solubility in DMSO (CDCl<sub>3</sub> calibrated: δ = 7.25 ppm for the proton and δ = 77 ppm for the <sup>13</sup>C). The peak assignment of SPSF was done by reference to its molecular analogues e.g. benzene and para toluene sulfonic acids, diphenylsulfone and diphenylether.

---

### 2.2.2. Acid-base titration

#### 2.2.2.1. Acidity estimation of a SPSF by a standard method (heterogeneous titration)

These measurements were carried out according to the French standard NF X 45-200 (December 1995, ISSN 0335-39310750-7046, Notice n°FRBNF34383562) on ions separation in liquid phase. A membrane of SPSF of 4 cm<sup>2</sup> (2x2) and of 150 micrometers thickness is first swollen at 80°C for one hour. Then the membrane is immersed for one night, at room temperature, in 50 ml of an aqueous solution (0.5 M) of KCl. Then the titration of the acidic solution is performed by a KOH solution 0.01 M. The resulting SPSFK membrane is then immersed in 50 mL of 0.5 M HCl aqueous solution for one night. Then the resulting acidic membrane SFSF is dried and weighted to calculate the cec.

#### 2.2.2.2. Acidity estimation of SPSF by titration in organic medium (homogeneous titration)

Both sodium hydroxide and SPSF are soluble in DGME, thus allowing the titration to be performed in a homogeneous medium, in presence either of phenolphthalein or red methyl. The validity of the method was checked with benzene and paratoluene sulfonic acids whose cec is perfectly known.

### 2.2.3. Infra Red spectroscopy

The FT-IR spectra of the sulfonated polysulfones were recorded from thin films prepared from a solution of the alkaline ionomer SPSFNa in diethyleneglycol-monomethyl-ether (DGME), consisting of 0.05 g SPSFNa+1 mL DGME, after total solvent removal.

A peak at 1014 cm<sup>-1</sup> is used as an internal standard. Usually the ratio of the absorption at 1028 cm<sup>-1</sup> and at 1014 cm<sup>-1</sup> is used as a measure of acidity. The peak at 1028 cm<sup>-1</sup> corresponds to SO<sub>3</sub><sup>-</sup> vibration and that at 1014 cm<sup>-1</sup> to Ph-O-Ph.

### 2.2.4. Elemental analysis

It was carried out at the national analytical service of CNRS at Vernaison (France).

### 2.2.5. Viscosimetry

A Schott Gerate AVS 310 viscosimeter, equipped with an Ubbelohde capillary was used. The measurements were carried out in 0.1 M NaI in DMF at 25°C (± 0.1°C). The maximum concentration used for SPSFNa was 8 g·L<sup>-1</sup>.

### 2.2.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC measurements were carried out on a Netzsch STA 409 apparatus. The thermograms were recorded under He for PSF and SPFS, dT/dt=10°C–40°C·min<sup>-1</sup> (usually 30°C).



### 3. Results and discussions

Thermo-mechanical properties of the ionomeric membrane are, in the operating conditions of PEMFC i.e. between 60 and 90°C, controlled by the nature of the polymers (amorphous or semi-crystalline), their characteristic temperatures ( $T_m$ ,  $T_g$  and  $T_{deg.}$ ) and their molecular weights. The latter can be modified by degradations occurring during the electrophilic substitution and related not only to the kind of sulfonating reagent used [2] but also to the synthesis process (laboratory scale or pilot scale) [5]. As most of the commercial high performance thermoplastics used as polymer matrix of PEMFC membranes are (i) prepared by polycondensation (ii) designed to be used in injection or extrusion, they have fairly moderate molecular weights ( $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$ ). So, chain breakings resulting from chemical modifications will have a considerable impact on the membrane lifespan. It is therefore essential to obtain accurate information on the molecular weight distribution or at least to obtain information about the intrinsic viscosity which is related to the average viscosimetric molecular weight.

If the macromolecular parameters control the thermo-mechanical properties and the lifespan of the membrane, the cec governs the conductivity and therefore the performances of the MEA (Membrane Electrode Assembly). It is therefore indispensable to access promptly and with great accuracy the cec values by various methods.

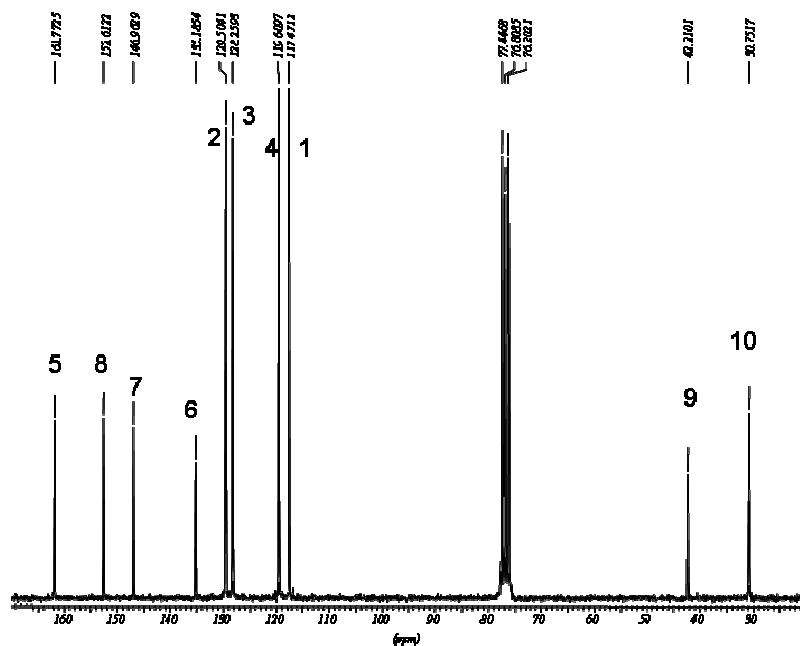
In fact both kinds of parameters are not completely independent as for instance the cec also governs the water uptake i.e. the swelling and therefore the thermo-mechanical properties.

#### 3.1. cec characterisation

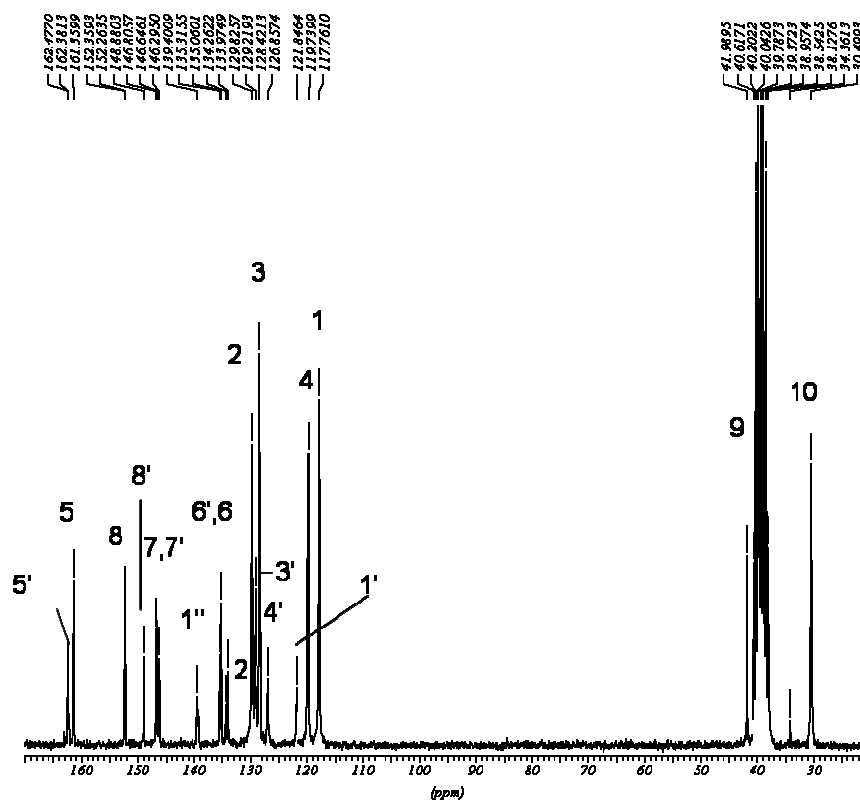
##### 3.1.1. Characterisation of SPSF by NMR spectroscopy

Quantitative  $^1\text{H}$  NMR data were reported in 1976 by Noshay et al. [19] who applied a formula (known as Kopf's formula) referring to the peaks of the aromatic signals between 6.5 and 8 ppm. In 1984 a new  $^1\text{H}$  NMR method was proposed by Johnson et al. [20] who found the existing formula inconsistent. As proton NMR spectroscopy is a rapid technique which requires small amounts of sample, we revisited the old techniques to evaluate the accuracy of quantitative data provided by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

As  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy enables only a qualitative characterisation of SPSF (Fig.1), it cannot be expected to access the content in sulfonic groups of the ionomers. In order to achieve a better characterisation of some SPSF derivatives (containing  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  or  $-\text{SO}_2\text{Na}$  instead of  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), their  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra were however recorded and analysed. In agreement with the data reported by Mottet and al. [21], no difference was found between these derivatives and SPSF.



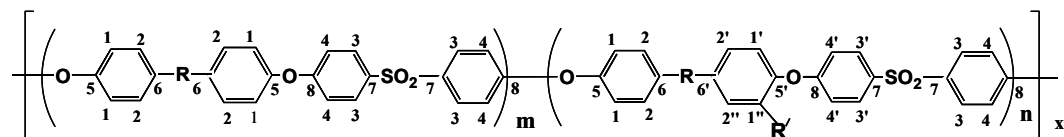
(a)



(b)

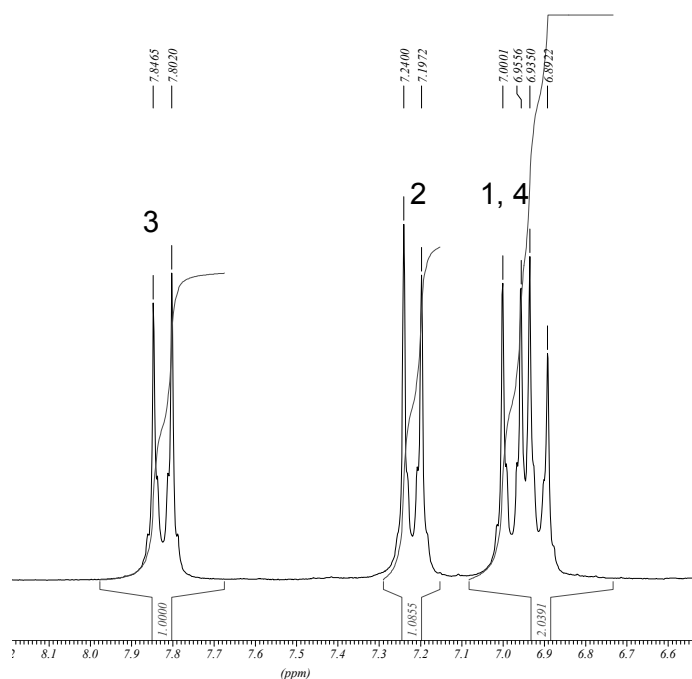
Figure 1:  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of (a)PSF (in  $\text{CDCl}_3$ ) and (b)SPSF (in  $\text{DMSO-D}_6$ )  $f = 0.6 \text{ mol H}^+ \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR- analyses were performed on many samples of SPSF and its derivatives, in a wide range of sulfonation degree, noted as  $f$ .

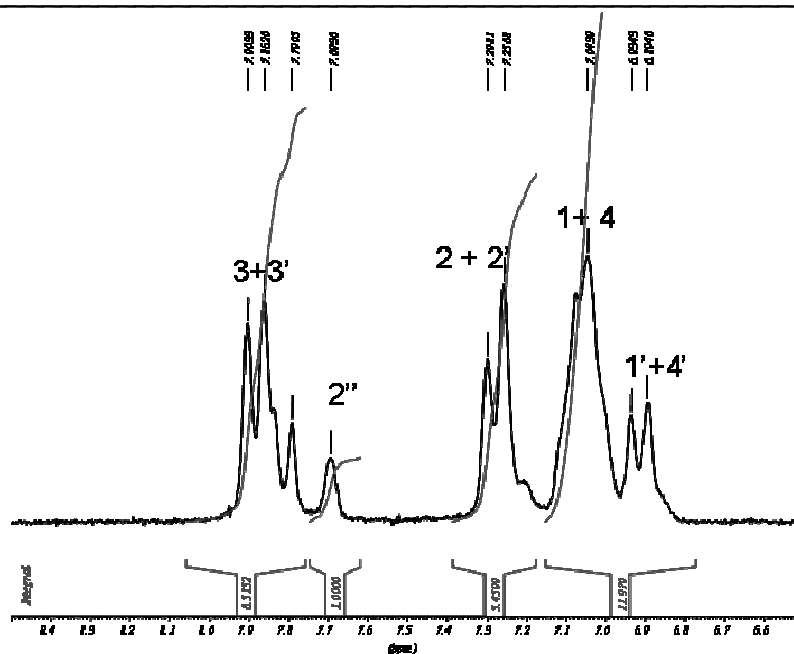


where  $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_2$  and  $\text{R}' = \text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}$  or  $\text{SO}_2\text{NH}_2$

Comparison of the  $^1\text{H}$  NMR spectra (Fig. 2a and 2b) shows that sulfonation leads to several new peaks 1', 2', 2'', 3', and 4' whose intensity grows with the sulfonation degree  $f$ . It can be observed that the proton 2'', the most influenced by the sulfonic groups, is better resolved and well separated from the others.



(a)



(b)

Figure 2:  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a)PSF( $\text{CDCl}_3$ ) and (b)SPSF( $\text{DMSO-D}_6$ )  $f = 0.6 \text{ mol H}^+ \cdot \text{mol}^{-1}$ .

In order to evaluate the content in sulfonic groups we used first the Kopf's formula which requires the calculation of the ratio  $R_1$  according to:

$$R_1 = I(1, 1', 2, 2', 4, 4') / I(2'', 3, 3')$$

where  $I$  are the peak integrals.

In table 1 are gathered the number of protons per site, which allow the Kopf formula to be calculated.

site	1 + 1'	2 + 2'	2''	3 + 3'	4 + 4'
number of protons	4 - f	4 - f	f	4	4

Table 1: Number of protons per site.

$R_1 = (12 - 2f) / (4 + f)$  serves as a base for the Kopf's formula:

$$f = (12 - 4R_1) / (2 + R_1)$$

Table 2 collects results, obtained using Kopf's formula.

Sample	I (1, 1', 2, 2', 4, 4')	I (3, 3', 2'')	R <sub>1</sub>	f (mol H <sup>+</sup> ·mol <sup>-1</sup> )*
1	1.9905	0.6621	3	0
2	2.4416	1.2473	1.9575	1.05
3	1.8223	1	1.8223	1.23
4	1	0.5167	1.9353	1.08
5	2.6242	1.1663	2.25	0.71
6	1	0.5204	1.92	1.1
7	1	0.4984	1.94	1.0
8	1	0.4014	2.4913	0.45
9	2.3556	1.2156	1.94	1.08
10	1	0.5	2	1
12	1	0.5006	2	1
15	1	0.4746	2.11	0.87
15'	2.3805	1.2379	1.923	1.098
16	2.6177	1.21	2.1633	0.804
17	3.0231	1.4331	2.11	0.87

Table 2: Sulfonation degree (f) calculated using the Kopf's formula.

As the singlet related to the proton 2'' is well-resolved it has been used to minimise the integration inaccuracy.

Two new ratios are therefore proposed:

$$R_2 = I(2'') / I(3, 3'); f = 4 \times R_2$$

$$R_3 = I(2'') / I(2, 2', 2''); f = 4 \times R_3$$

The results, based on these formulas, of the SPSF sulfonation degrees, along with the stoichiometry (mol TMSClS/ mol repeat structural units of PSF) used, are gathered in table 3 below.

In order to check the accuracy of the integration we followed the ratio:

$$R_4 = I(3, 3') / I(2, 2', 2'').$$

Sample	Stoichiometry* (mol/mol)	f (mol H <sup>+</sup> /mol) (R <sub>1</sub> )	f (mol H <sup>+</sup> /mol) (R <sub>2</sub> )	f (mol H <sup>+</sup> /mol) (R <sub>3</sub> )	R <sub>4</sub>
0	0	0	0	0	0.97
1	2	0.87	1.2		1
2	2	1.05	0.99	1.03	1
3	2	1.23	1.16	1.05	0.91
4	2	1.08	1.13	1.12	1
5	1.4	0.71	0.62	0.63	1
6	2	1.1	1.065		
7	2	1	1.079		
8	0.7	0.45	0.48	0.38	1
9	2	1.08	0.99	1.04	1.05
10	2	1	0.94		
12	2	1			
15	1.4	0.87	0.95	0.94	1
15'	1.4	1.098	1	0.96	0.93
16	1.6	0.804	0.84	0.8	0.95
17	1.4	0.87	0.72	0.72	1

Table 3: Comparison between sulfonation degrees (f) calculated using Kopf's formula (R<sub>1</sub>) and from R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>. R<sub>4</sub> ratio is an accuracy indicator. \*mol TMSClS/mol repeat structural units of PSF.

It should be emphasized that a better resolution both of the initial polymer (PSF) and of SPSF with a sulfonation degree close to 1 was observed. The data obtained by the three formulas are fairly comparable, thus confirming the correct interpretation and assignment of the peaks. The ratio R<sub>4</sub> is an acceptable indicator of the reliability of the results. In addition, it can be considered that the measurements within the following limit  $0.95 < R_4 < 1.05$  are relevant. <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy, relatively fast, non-destructive and requiring small amounts of sample, seems to be a reliable tool. In addition, this procedure might be applied in the case of SPSF-derivatives as -SO<sub>2</sub>Cl, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>NHR" or -SO<sub>2</sub>Na.

#### Impact of the sample concentration on the accuracy of <sup>1</sup>H NMR:

It is essential to validate whether the sample concentration influences or not an accurate determination of the sulfonation degree. Thus <sup>1</sup>H-NMR spectra were recorded for the following concentrations of the samples: 7, 8, 17 and 24 mg·mL<sup>-1</sup> with the aim of obtaining the best resolution and separation between the peaks (2'' and 3, 3') used for ratios and of minimising the inaccuracy in the integral determination. The less concentrated samples provided a better resolution see table 4 below:

sample	concentration	f (mol H <sup>+</sup> /mol) (R <sub>1</sub> )	f (mol H <sup>+</sup> /mol) (R <sub>2</sub> )	f (mol H <sup>+</sup> /mol) (R <sub>3</sub> )	R <sub>4</sub>
2	8 mg/ 0.5 mL	1.05	0.99	1.03	1
3	24 mg/ 0.5 mL	1.23	1.16	1.05	0.91
3	17 mg/ 0.5 mL	1.09	1.13	1.12	0.89
5	7 mg/ 0.5 mL	0.62	0.62	0.63	1

Table 4: Influence of the sample concentration (g SPSF/ml DMSO-D<sub>6</sub>) on the <sup>1</sup>H-NMR-spectra resolution.

From this table it clearly appears that the ratio R<sub>4</sub> is 1 for the lowest concentrated samples. The values of R<sub>4</sub> different from 1 denote less defined spectra. The use of 8 mg/0.5 mL concentration is therefore recommended.

### 3.1.2. Acid-base titration of SPSF

#### 3.1.2.1. Titration of SPSF by a standard method (heterogeneous titration)

In this section should be mentioned the method of Fisher and Kunin [22] used by some laboratories and the standardised method of the ion-exchange membrane testing widely accepted in France (described in experimental part).

We did not check the first one as it requires using the ionomer as a powder. The second one was tested on our samples (Fig. 3). It must be emphasized that the main drawbacks of this method lie (i) in its duration as it takes at least 2 to 3 days (ii) in its dependence on the sample preparation.

#### 3.1.2.2. Titration of SPSF by NaOH in organic solution (homogeneous titration)

This method of non-aqueous titration has been developed in our laboratory. Due to the solvating ability of oligoethers versus cations, and to the solvation ability vs. anions provided by its terminal OH function, DGME diethylenglycol-monomethyl-ether appears as a good solvent both for the acid and alkaline forms of the ionomer and also for the sodium hydroxide NaOH.

As, to the best of our knowledge, glassy electrodes reversible in DGME are not available, we selected to use a coloured indicator. We tried red methyl and phenolphthaleine, the former being more adapted. We calibrated this method, using molecular aromatic acids as benzene and paratoluene sulfonic acids, whose cec is perfectly known. The results presented for the titration procedure are the average of three separate titrations of the same sample.

Figure 3 demonstrates the gap between the results of the standard method and the data obtained using homogeneous (DGME) titration protocol, both compared to the NMR data. It is obvious that the titration method offers a plot comparable to the expected one. The deviation

at the low sulfonation degrees might be explained by the difficult assessment of the equivalent point because of sight limits.

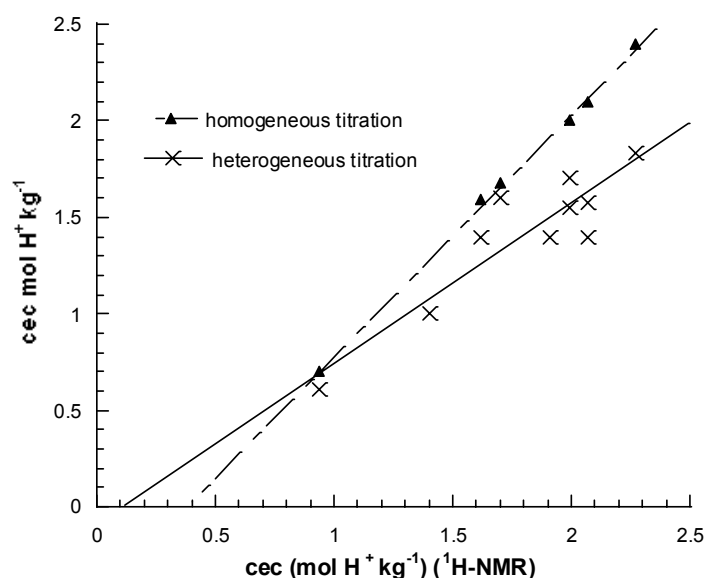


Figure 3: Comparative plots of chemical titrations vs. NMR data for SPSF.

On the other hand, the plot of the standard titration method shows a significant deviation, resulting probably from (i) the sample shaping conditions (ii) the thickness (iii) a heterogeneity of the samples.

The advantages of this homogeneous titration technique are its ease, simplicity and its accurate results (Fig. 3). In addition, it requires fewer amounts of polymer. The standard titration method might however be useful. Indeed if the gap with the values obtained by the new method is partially due to a higher inaccuracy of the standard method it also reflects the fact that the titration by the standard method deals with the sulfonic groups accessible. Indirectly it reflects, therefore, not only the ionic active sites but also their mobility, the ionomer morphology and its porosity.

### 3.1.3. Characterisation of SPSF by Infra Red spectroscopy

It has been reported [20, 22] that FT-IR spectroscopy may enable the sulfonation degree to be calculated. From the spectra of PSF, SPSF (acidic form) and SPSFNa (basic form) it is clear that the peak of  $\text{SO}_3^-$  stretching frequency at  $1028 \text{ cm}^{-1}$  is hidden in the case of acid form (Fig. 4). Thus, for most analysis the alkaline form is used.



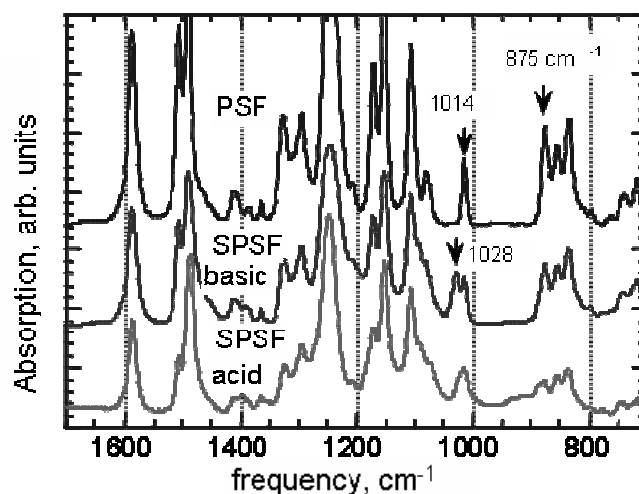


Figure 4: IR-spectra of PSF, SPSF (acidic form) and SPSFNa (basic form) with the three important peaks for the sulfonation degree evaluation.

Thorough comparisons between the spectra of PSF and sulfonated PSF show that the band at  $875\text{ cm}^{-1}$  is also modified by the sulfonation i.e. it decreases with the sulfonation degree (Fig. 4). In fact, this absorption corresponds to a H-substitution in aromatic ring at 1, 2, 4-positions (out-of-plane deformation). The importance of this band lies in its possible utilisation in the case of an acid form as well as for other derived products, such as  $\text{U-SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{U-SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{U-SO}_2\text{NHK}$ , etc., when the absorption at  $1028\text{ cm}^{-1}$  is masked. In addition, it is known that SPSF (and related ionomers) could, under certain conditions, undergo desulfonation. This band allows the degradation process to be followed.

In Figure 5 one can see the variation of the two ratios, evidence of the changes in sulfonation degrees:  $A_{1028}/A_{1014}$  and  $A_{875}/A_{1014}$ . In most cases the first ratio is used because of its higher sensitivity, expressed by its higher slope.

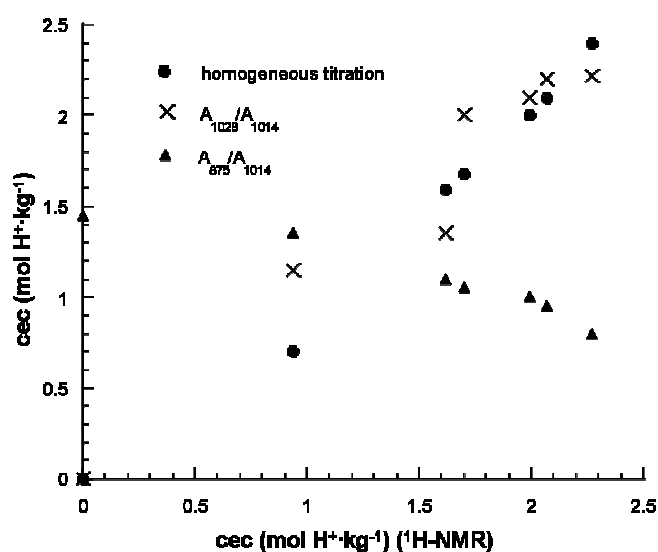


Figure 5: Comparative plots vs. NMR data (●) of DGME acid-base titration, of IR-band intensity ratio (x)  $A_{1028}/A_{1014}$  and (▲)  $A_{875}/A_{1014}$ .

### 3.1.4. Characterisation of SPSF by elemental (sulfur) analysis

Few papers [19, 24] deal with the use of elemental analyses performed on SPSF. They indicate that, due mainly to the hygroscopic character of SPSF, the access to the sulfonation degree through this technique is not well-adapted. In Figure 6 is displayed the plot of sulfonation degree measured by <sup>1</sup>H NMR versus sulfonation degree calculated from the sulfur content (in %w) obtained by sulfur elemental analysis.

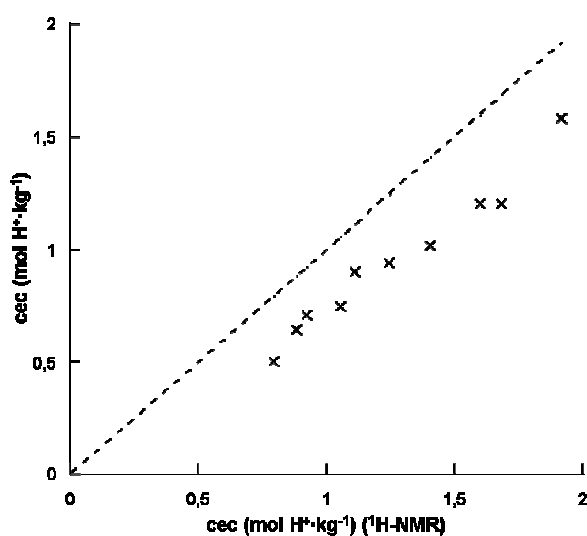


Figure 6: Plot of the sulfonation degree calculated by S-elemental analysis vs. sulfonation degree calculated by <sup>1</sup>H-NMR.

Elemental analyses lead to a deviation maximum close to 23%, as compared to the NMR calculations, for the sulfonation ratio. This discrepancy that increases with the cec is probably due to the water uptake of the samples. Despite rigorous drying of the samples it seems impossible, at least for the highest cec, to keep them free of moisture. Our data are in fairly good agreement with previous report [24].

### 3.2. Characterisation of the macromolecular parameters

#### 3.2.1. Intrinsic viscosities

Intrinsic viscosities,  $[\eta]$ , indirectly provide the average viscosimetric molecular weight ( $\overline{M}_v$ ) through the Mark-Houwink-Sakurada for a polymer/sample at a given temperature  $[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a$ . When K and coefficients are unknown it is impossible to calculate  $\overline{M}_v$ . Nevertheless  $[\eta]$ , for a given polymer/solvent couple at a given temperature, remains connected to the molecular weight of the polymer and is therefore an efficient detector of chain breakings, in particular those consecutive to electrophilic substitution. A decrease in  $[\eta]$  means a decrease in average molecular weights.

The determination of  $[\eta]$  is less easy for a polyelectrolyte or ionomer than for a non-ionic polymer. Indeed  $[\eta]$  is obtained by extrapolation of  $\eta_{sp}/C$  at infinitely diluted concentrations from experimental values obtained at several diluted concentrations. Now, the ionic dissociation degree of an ionomer depends on its concentration and any change in its dissociation will modify, through the polymer/solvent interaction, the chain parameters e.g. gyration radius and, therefore, the viscosity. In order to prevent this evolution, usual solvents must be replaced by a solution of a salt such as LiI or NaI.

Accurate viscosity measurements are time-consuming, as compared to SEC, but are easy to perform. It was previously reported that viscosity strongly depends on the sulfonation reagent used [2]. In addition it has been shown that even the use of TMSClS sulfonation reagent may lead to chain breakings (Fig. 7).

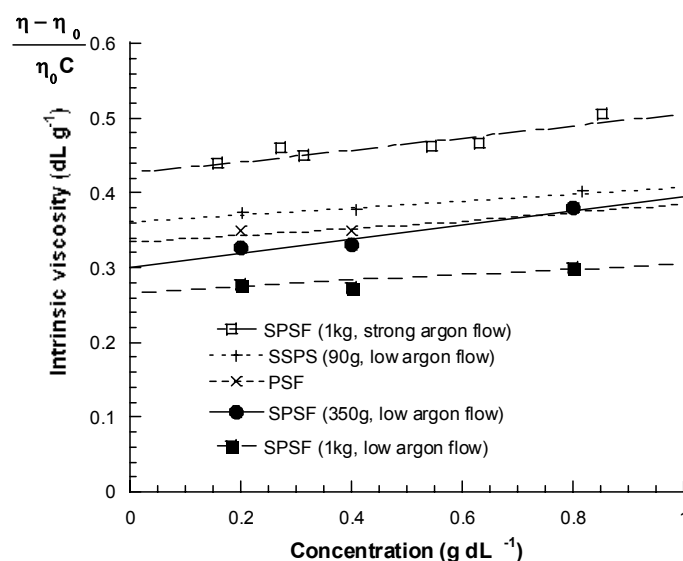


Figure 7: Intrinsic viscosity (measured at 25°C) with respect to the operating conditions of PSF syntheses (argon flow, amount of PSF, stoichiometry: 0.9 mol TMSClS/mol repeat structural units, reaction temperature: 45°C, reaction time: 24 h). SPSFNa samples have a  $\text{cec} = 1.2 \text{ mol Na}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Thus, using the same experimental conditions, a fall in viscosity allowed chain breakings to be characterised when the sulfonation was performed at the pilot scale.

These chain breakings have a huge impact on the membrane lifespan. Thus, a comparative aging test was performed on two membranes based on two SPSF batches ( $\text{cec}$ ,  $1.2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) immersed in hot water (70°C). Both SPSF batches were prepared at 1 kg scale but under different argon flows. The membrane prepared from the less viscous batch (Fig.7) (sulfonated under low argon flow) exhibited a lifespan of 300 h while the membrane prepared from the more viscous one (sulfonated under strong argon flow) (Fig.7) endured 6000 h in the same conditions.

### 3.2.2. Thermal characterisation of SPSF (Na) by its $T_g$ (DSC measurements)

Incorporation of sulfonic groups onto PSF drastically changes the physical properties with regard to PSF. The enhancement of SPSF's  $T_g$ s with the sulfonation ratio (Fig. 8) reflects the structural modifications vs. PSF.

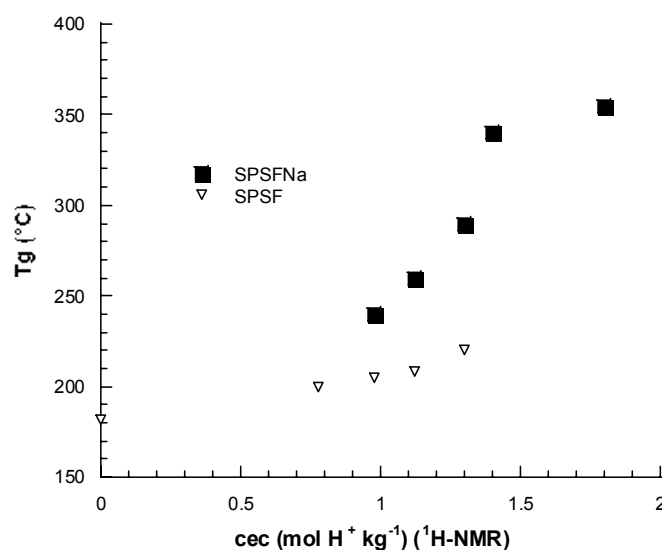


Figure 8:  $T_g$  evolutions of SPSF and SPSFNa vs. cec, ( $dT/dt = 30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) with respect to PSF one. DSC analyses in He.

Owing to the increase in intermolecular associations induced by the polar moieties, SPSF  $T_{gS}$  increase with the sulfonic ratio. In SPSF hydrogen bonding occurs probably with the oxygen lone pair of diphenylether and to a lesser extent with that of the diphenyl sulfone. The slope of  $T_g$ s vs. cec is however significantly lower than that of SPSFNa, whose maximum is close to  $370^\circ\text{C}$  as compared to  $230^\circ\text{C}$  for the acid form. These results are in agreement with previous reports [20].

## Conclusions

The paper gathers different chemical and physicochemical characterisations allowing identification as complete as possible to be performed on ionomers. Special attention was paid both to the macromolecular characterisations and to the accurate determination of the cec. The viscosity measurements performed on the ionomers allowed chain breakings occurring during an industrial production to be characterised. Yet again this criterion is essential as we checked a huge increase of the membrane lifespan based on ionomers free of chain breakings.

Several methods were compared to access accurate determination of cec and, excepted for elemental analyses, a fairly good agreement was obtained between most of these techniques i.e. IR, NMR and homogeneous chemical titration. Taking into account, accuracy, ease and rapidity we recommend the use of two methods:  $^1\text{H}$  NMR and homogeneous acid base titration in organic solvent. Although this paper was focused on one family of polymers polysulfone Udel<sup>®</sup>, we checked that both methods provide fairly good agreement when applied to polyphenylsulfone ionomers Radel<sup>®</sup> 5000 and 5500 grades and also to PEEK ionomers.

We hope that this paper will be helpful to the scientific and industrial community involved in the domain of PEMFC membranes. These methods can be improved and we have recently started macromolecular determinations of ionomers using SEC coupled in line with MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering) which is more costly than viscosity measurements but provide an accurate determination of the real values of  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  and of the gyration radii of the ionomers. Besides it is not only essential to soundly characterise initially the ionomers before their use in membrane it will also be necessary in the future to perform post mortem tests to understand the reasons that lead to the death of the MEAs.

### Acknowledgements

To Rhône-Alpes region who supported this study through an "Emergence" programme and to European Community for the fellowship of Cristina Iojoiu. The authors also acknowledge Christiane Poinson for her help in the Infra Red spectra interpretation.

### References

1. B. Baradie, C. Poinson, J.-Y. Sanchez, Y. Piffard, D. Foscallo, G. Vitter, N. Bestaoui, A. Denoyelle, D. Delabouglise, J. Power Sources 74 (1998) 8.
2. P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinson, J.-Y. Sanchez, J. Membr. Sci. 185 (2001) 59.
3. H. S. Chao, D. R. Kesly, US Patent 4,625,000 (1986).
4. F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua, Solid State 145 (2001) 47.
5. C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, J.-Y. Sanchez, Fuel Cell, submitted.
6. J. A. Kerres, W. Cui, S. Reichle, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 43 (1996) 2421.
7. M. D. Guiver, J. W. Apsimon, O. Kutowy, J. Polym. Sci. Lett. 26 (1998) 123.
8. F. Helmer-Metzmann, F. Osan, A. Schneller, H. Ritter, K. Ledjeff, R. Nolte, R. Thorwirth, US Patent 5, 438,082 (1995).
9. D. Daoust, J. Devaux, P. Godard, Polym. Int. 50 (2001) 925.
10. P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, Membr. Sci., 229 (2004) 95.
11. K. Miyatake, H. Iyotani, K. Yamamoto, E. Tsuchida, Macromolecules 29 (1996) 6969.
12. J. Yu, B. Yi, D. Xing, F. Liu, Z. Chao, Y. Fu, H. Zhang, Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003) 611.
13. F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, G. G. Scherer, Electrochim. Acta, 40 (1995) 345.
14. S. Faure, N. Cornet, G. Gebel, R. Mercier, M. Pineri, B. Sillon, Symp. New Materials for Fuel Cell Systems, Ed. O. Savadogo, P. R. Robergé, A. Valeriu, (1997) 818.
15. E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier, M. Pineri, J. Membr. Sci., 160 (1999) 127.
16. Y. Yin, J. Fang, Y. Cui, K. Tanaka, H. Kita, K.-I. Okamoto, Polym. 44 (2003) 4509.

- 
17. C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El Kissi, J. Guindet, J.-Y. Sanchez, J. Power Sources, submitted.
  18. M. Maréchal, J. Guindet, J.-Y. Sanchez, oral presentation, ISPE-9, Poland (2004).
  19. A. Noshay, L. M. Robeson, J. Appl. Polym. Science 20 (1976) 1885.
  20. C. Johnson, I. Yilgar, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd, J. E. McGrath, J. Polym. Science: Chem, 22 (1984) 721.
  21. C. Mottet, A. Revillon, P. Le Perchec, M.F. Llauro, A. Guyot, Polym. Bull. 8 (1982) 511.
  22. B. J. Lindberg, Acta Chemica Scandinavica 21 (1967) 2215.
  23. S. Fisher, R. Kunin, Anal. Chem 27 (1955) 1191.
  24. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer and R. Mulhaupt, J. Membrane Science, 83 (1993) 211.

## II Complément sur les dosages

Nous avons voulu vérifier si nous obtenions la même précision de dosage, que ceux avec un indicateur coloré dans la DGME, avec une électrode en verre habituelle pour les dosages en milieu aqueux. Nous avons utilisé deux lots de polysulfones Udel® 1700 sulfonés, précipités dans du méthanol, de taux de sulfonation théoriques 1,4(A) et 1,6(B) dans le cas où la sulfonation serait totale. Nous avons purifié ces deux lots en les solubilisant dans un mélange THF/méthanol (7/3) et en les précipitant ensuite dans l'éther sous agitation.

Nous avons utilisé les solutions suivantes :

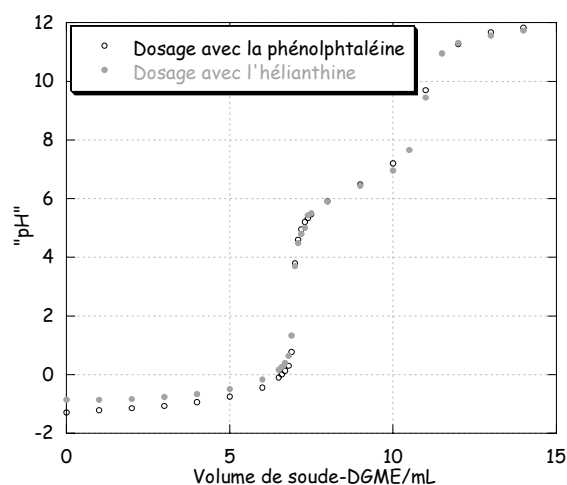
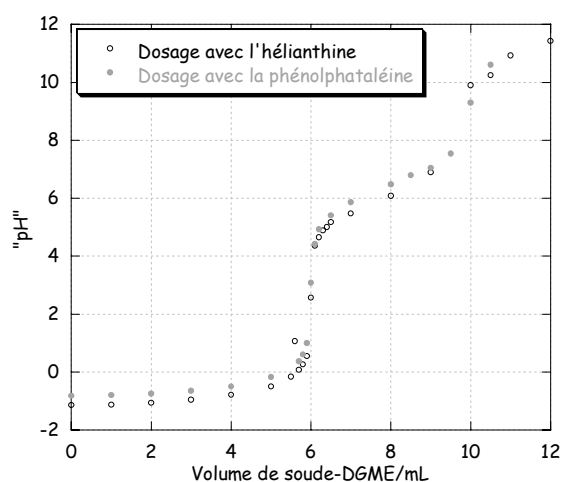
- soude dans la DGME à  $2,575 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
- A dans la DGME à  $12,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
- B dans la DGME à  $12,14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Nous avons utilisé les deux indicateurs colorés habituels :

- une solution de phénolphtaléine à 1% dans l'éthanol qui passe de l'incolore au rouge violacé dans l'eau lorsque le pH augmente (entre 8 et 10 en solution aqueuse),
- une solution d'hélianthine (méthylorange) qui passe du violet au jaune dans l'eau lorsque le pH de la solution augmente (entre 3,1 et 4,4 en solution aqueuse).

Chaque dosage fin a été fait avec chaque indicateur coloré même si ils ne doivent pas avoir d'influence et suivi par pHmètrie conventionnelle. Nous avons  $\text{pH(DGME)} \approx 10,5$  avec toutes les précautions à prendre sur le potentiel obtenu avec une électrode de verre en milieu organique. Nous aurions également pu tout aussi bien suivre la neutralisation par le suivi de la conductivité de la solution. Les ajouts de soude diluée sont effectués dès que le pH est stable au centième. Les ajouts sont en moyenne de  $0,1 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$  dans la zone d'augmentation du pH, entre 5 et 12 mL. Les dosages habituels, à vitesse plus importante, servent de localisation de la zone de virage (changement de couleur).



Figure C<sub>1</sub> : Dosage de A avec de la soude.Figure C<sub>2</sub> : Dosage de B avec de la soude.Tableau C<sub>1</sub>: Zones de virage apparents dans la DGME en présence des différents indicateurs colorés.

	Zones de virage pour A/mL	Zones de virage pour B/mL
Phénophtaléine	10-11	10,5-11
Hélianthine	6,4-6,9	6,2-6,7

On observe deux zones de virages. La phénophtaléine permet de localiser la fin de la seconde, l'hélianthine la première avec une très bonne précision par changement de couleur. Nous pouvons attribuer le premier saut de pH au dosage du polysulfone sulfoné et le second

au dosage de la DGME (par analogie avec l'eau puisque pH de la DGME est à 10,5). Nos différents dosages vont dans ce sens. D'après ces résultats, l'hélianthine est préférable. Nous avons donc une possibilité simple de suivre ou confirmer le dosage.

**Tableau C<sub>2</sub> : Taux de sulfonation déterminés avec le virage de l'hélianthine.**

	A	B
Volume équivalent/mL	6,3	6
Taux de sulfonation/mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>	1,33	1,27
Degré de sulfonation f	0,66	0,62

Le taux de sulfonation de B est surprenant, vu le taux visé, mais d'une part ce lot était un lot d'essai et d'autre part nous avons effectué ces dosages pour discuter de leur précision. Pour des taux de sulfonation par motif supérieurs à 1, nous avons le calcul simple suivant :

Soient n le taux de motifs non sulfonés, f le taux de monosulfonés et f' le taux de bisulfonés et CEI la capacité d'échange ionique en mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup>, nous avons :

$$n+f+f'=1$$

La masse moyenne en g·mol<sup>-1</sup> du motif est :

$$442 \cdot n + 522 \cdot f + 602 \cdot f'$$

Nous avons donc la relation suivante :

$$\frac{CEI}{1000} \cdot (442 \cdot (1 - f - f') + 522 \cdot f + 602 \cdot f') = f + 2f'$$

où  $f+2f'$  est le nombre moyen de groupes -SO<sub>3</sub>H par motif, d'où

$$f + 2f' = \frac{5,525 \cdot CEI}{12,5 - CEI}$$

Pour  $f'=0$ , ce qui est le cas pour la plupart de nos travaux nous retrouvons la relation habituellement utilisée  $CEI = \frac{f}{442 + 80 \cdot f} \cdot 1000$ . Si nous faisons de plus l'hypothèse que les sulfonations des 2 sites les plus favorables sont successives du fait de la difficulté de la seconde sulfonation et l'encombrement stérique, nous pouvons tracer le graphique de la figure C<sub>3</sub>.

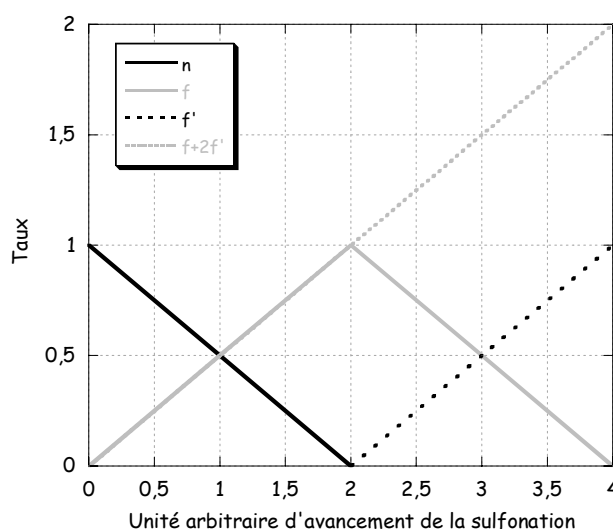


Figure C<sub>3</sub> : Taux en fonction de l'avancement de la sulfonation.

Pour les deux lots utilisés, le nombre de motifs sulfonés est inférieur à 1, ce qui implique  $2f+f' < 1$  et  $f'$  nul, d'où les taux de sulfonation du Tableau C<sub>2</sub>. Nous avons ainsi une relation pour relier la capacité d'échange ionique et les degrés de sulfonation pour un degré de sulfonation total jusqu'à 2. Par exemple pour  $(f+2\cdot f')=1,3$ ,  $f+f'=1$  car il n'y a plus de motifs non sulfonés, nous avons donc  $f=0,7$ , soit 70% des motifs monosulfonés, et  $f'=0,3$ , soit 30% des motifs bisulfonés. La relation habituellement utilisée est donc toujours vraie, seul le degré de sulfonation obtenu à partir du taux de sulfonation peut être dissocié et peut être mieux explicité. Ce raisonnement simple peut facilement s'étendre à des degrés de sulfonation supérieurs à 3.

### III Couplage MALLS/SEC : Impact de la sulfonation sur le squelette d'un polysulfone

L'utilisation des systèmes de mesure couplés entre une diffusion de la lumière multiangles et une chromatographie d'exclusion stérique (MALLS/SEC) est connue<sup>200,201</sup>. Par contre l'application à des polyélectrolytes en milieu organique est beaucoup plus rare. Il existe de tels travaux pour des polyélectrolytes en milieu aqueux<sup>201</sup>. En effet, la caractérisation de polyélectrolytes demande l'"écranage" des fonctions ioniques pour annuler les interactions ioniques des chaînes polymères entre elles et avec la phase stationnaire des colonnes de chromatographie. Nous utilisons à cette fin un sel en concentration suffisante, du NaI à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le DMF dans notre cas. Tout le système doit être stabilisé avec cet électrolyte liquide. Sa viscosité impose des réglages judicieux au niveau de la vitesse d'élution et de la température des différents éléments du système couplé. Les incréments d'indice de réfraction,  $dn/dC$ , doivent être mesurés pour les différents taux de sulfonation. Pour le polysulfone seul, il faut bien sûr au préalable stabiliser le système avec du DMF seul.

Des lots de Radel® sulfonés ont été caractérisés afin de remonter aux masses molaires en nombre et en masse. Nous pouvons ainsi caractériser finement l'évolution de la population de chaînes polymères durant sa sulfonation. Pour la sulfonation du polysulfone Radel®, nous suivons un protocole peu différent de celui utilisé pour le polysulfone Udel®. La synthèse est effectuée dans le dichloroéthane à 60°C avec trois fois plus d'agent de sulfonation. Nous avons utilisé différents lots de polysulfones Radel® P5000 sulfonés sous forme sodée (Tableau C<sub>3</sub>).

Ces lots sont transformés sous leur forme acide. L'acidification se fait par agitation durant 3 j de 5 g de polysulfone sulfoné dans 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 mol·L<sup>-1</sup> ce qui correspond à un excès d'acide de 5 à 10 fois selon le lot. Les formes acides et sodées ne sont pas solubles dans l'eau, cette acidification se fait donc en phase hétérogène. Les polysulfones ainsi obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau froide pour éliminer les traces de sels puis séchés sous vide à 100°C durant 24 h. Par dosage, nous avons obtenu les taux de sulfonation qui ont été confirmés par RMN du proton. Cet exemple montre l'importance de vérifier le taux de sulfonation après chaque étape de modification chimique ou de mise en forme. En effet les taux de sulfonation sont différents avant et après le passage sous forme acide ( $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ ).

**Tableau C<sub>3</sub> : Taux de sulfonation des polysulfones Radel® sulfonés utilisés.**

N° de lot de départ*	Taux de $\text{Na}^+$ /mol·kg <sup>-1</sup>	Taux de sulfonation/mol de $\text{H}^+$ ·kg <sup>-1</sup>
03-08	1,1	1,045
03-12	1,3	1,3
03-11	1,65	1,5
03-10	1,7	1,65

\*Les références des lots de polysulfones sulfonés sont celles de l'entreprise ERAS Labo, partenaire dans le projet EcoPAC pour le passage au stade pilote de la sulfonation des polysulfones.

Nous avons rassemblé dans le tableau C<sub>4</sub> les données que nous avons extrait des diagrammes de Zimm obtenus. Nous avons développé le dispositif et l'interprétation de ces diagrammes en partie expérimentale (partie II<sub>6</sub>).

**Tableau C<sub>4</sub> : Grandeurs caractéristiques de la famille de polysulfones Radel<sup>®</sup> sulfonés.**

Taux de sulfonation/mol de H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>	Indice de polymolécularité	$\overline{M}_n$ /g·mol <sup>-1</sup>	$\overline{M}_w$ /g·mol <sup>-1</sup>
0	1,58	31800	50400
1,045	1,60	32000	51300
1,3	1,79	29500	53000
1,5	2,04	28500	58200
1,65	2,14	28300	60500

Plus la sulfonation est poussée et plus la dispersion des masses molaires est importante.  $\overline{M}_n$  diminue alors que  $\overline{M}_w$  augmente. L'évolution de  $\overline{M}_w$  peut traduire des branchements interchaînes et une baisse de  $\overline{M}_n$  des coupures de chaînes. Pour les polysulfones Radel<sup>®</sup> sulfonés nous avons la relation suivante entre la capacité d'échange ionique CEI (ou taux de sulfonation) en mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup> et le degré de sulfonation  $f$  :  $f = \frac{5,525 \cdot \text{CEI}}{12,5 - \text{CEI}}$ . Le degré de sulfonation permet de déterminer la masse du motif de répétition  $M_0$ . Nous pouvons ainsi calculer le  $\overline{DP}_n$  (Tableau C<sub>5</sub>).

**Tableau C<sub>5</sub> :  $f$  et  $\overline{DP}_n$  des lots de polysulfones Radel<sup>®</sup> sulfonés.**

Taux de sulfonation/mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>	$f$	$\overline{DP}_n$
0	0	80
1,045	0,46	74
1,3	0,58	67
1,5	0,68	64
1,65	0,76	63

$\overline{DP}_n$  diminue avec le taux de sulfonation. Nous observons donc des coupures de chaînes dont le nombre est raisonnable. Une régression linéaire est possible.  $\overline{DP}_n$  diminue de 10,4 motifs par unité de taux de sulfonation. Les rayons de giration ne sont pas donnés car ils sont autour de 10 nm et donc peu fiables. Il est bien connu qu'on ne peut pas accéder aux valeurs du rayon de giration de polymères de taille inférieure à  $\lambda/20$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser.

Malgré notre expérience de la sulfonation de polysulfones Udel<sup>®</sup>, la sulfonation de polysulfones Radel<sup>®</sup> présente encore des difficultés. En effet il semble qu'ils subissent des modifications, coupures de chaînes et/ou branchements interchaînes, durant la sulfonation. L'utilisation d'un système couplé MALLS/SEC permet de quantifier les conséquences de ces différentes réactions lors de la sulfonation et de les comparer aux données obtenues par ailleurs (RMN, dosage, viscosimétrie, etc.). Ce moyen de caractérisation ne peut devenir de

---

routine que si le système y est dédié ou pour de longues campagnes, l'obtention de résultats fiables demandant une investigation lourde.

# CHAPITRE D

## Systèmes électrolytiques avec un support microporeux en silicium

DESCRIPTION DU PROJET .....	107
I MICROPOREUX IMPREGNES DE NAFION® .....	108
II INCORPORATION DE POLYELECTROLYTES AROMATIQUES NON FLUORES, DES POLYSULFONES SULFONES .....	110
III GREFFAGE DE FONCTIONS IONIQUES EN SURFACE DE LA POROSITE .....	113
IV IMPREGNATION AVEC DES POLYELECTROLYTES A BASE DE POLYSILOXANES .....	114
V ANALYSE APRES TESTS EN PILE DES ECHANTILLONS DE SILICIUM MICROPOREUX IMPREGNES DE POLYSULFONES UDEL® SULFONES .....	117
VI CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	119
VI <sub>1</sub> structures hybrides associant des ionomères à squelette carboné.....	119
VI <sub>2</sub> structures hybrides associant des ionomères à squelette polysiloxane.....	120



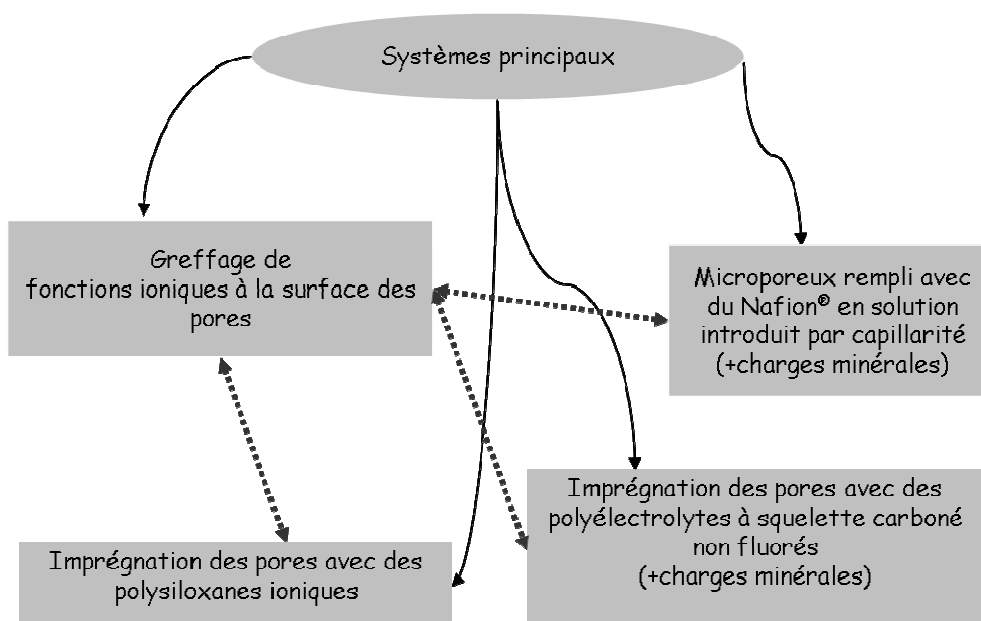


## D Systèmes électrolytiques avec un support microporeux en silicium.

### Description du projet

Le projet MicroPAC avait pour objectif d'évaluer la faisabilité de micropiles à combustible, utilisables dans le domaine de l'électronique portable, en utilisant pour le cœur de pile, les techniques de la microélectronique à base de silicium. En particulier, le silicium microporeux constitue la trame de l'électrolyte polymère. Le LPMO (Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs) était partenaire pour la fabrication des membranes microporeuses en silicium. Elles mesurent 3 mm sur 3 mm et font entre 40 et 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La porosité est de l'ordre de 60% et le diamètre des pores peut aller de 8 à 40 nm. Tous ces paramètres sont maîtrisés et modulables<sup>1,2</sup>. Les diamètres de pores des microporeux devaient être suffisants pour permettre l'imprégnation avec des solutions de polyélectrolytes dont la viscosité peut être importante, et ne pas être trop larges, afin d'éviter des remplissages partiels qui provoqueraient des fuites importantes du combustible et de l'oxydant à travers la membrane lors du fonctionnement en pile.

Ce projet a permis de valider une structure hybride consistant en un électrolyte polymère à conduction protonique remplissant la porosité des microporeux de silicium et la fonctionnalisation de la paroi des micropores. Quatre voies principales ont été envisagées avec un couplage possible entre les greffages de surface et l'incorporation de polyélectrolytes dans les pores (flèches en pointillés sur le schéma suivant). Pour chaque système il est aussi possible d'incorporer une charge minérale ou un hétéropolyacide.



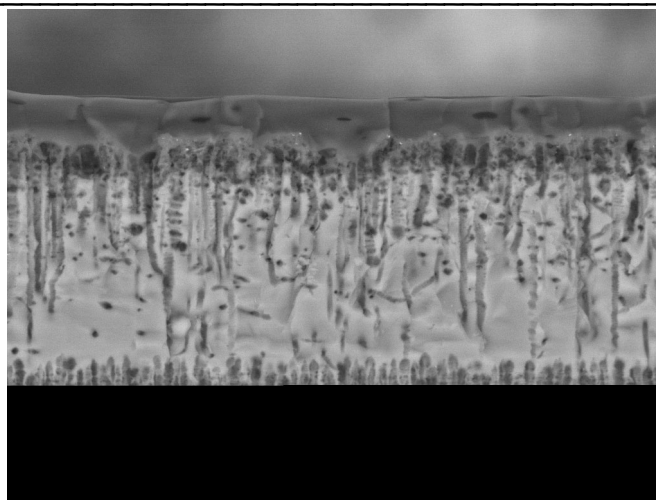
Nous avons rassemblé dans ce chapitre les grandes lignes des voies que nous avons explorées. Les précisions sur le système complet, l'intégration du système électrolytique ainsi que les résultats complets sont dans le corps et les exemples des brevets<sup>1,2</sup>. Nous avons mentionné les protocoles d'imprégnation les plus utilisés. La synthèse et l'imprégnation des polysiloxanes sont développées en partie expérimentale.

## I Microporeux imprégnés de Nafion®

L'incorporation de Nafion® a été effectuée par différentes méthodes avec des systèmes similaires à la filtration, des poches de perfusion sous vide et un réacteur sous pression. C'est toutefois un procédé beaucoup plus simple utilisant les phénomènes de capillarité qui a été le plus employé et a donné les résultats les plus intéressants. Nous déposons sur les microporeux une goutte de Nafion® en solution qui pénètre par force de capillarité. Les solutions les plus facilement utilisables correspondent à des concentrations massiques de l'ordre de 5%. De ce fait, après élimination du mélange de solvants, la quantité de Nafion® incorporée reste faible et on peut s'attendre à un crossover important de l'oxygène. Une solution consiste à répéter plusieurs cycles successifs d'imprégnation/évaporation de solvants. Il s'avère que la première imprégnation de solvant peut "boucher" l'entrée des pores et rendre difficile les imprégnations successives. Une alternative consisterait à utiliser des solutions commerciales plus concentrées (20% en masse) de Nafion® mais la stabilité de ces solutions laisse à désirer et leur viscosité élevée ne favorise pas le remplissage des pores.

Le protocole typique d'imprégnation est le suivant. Une goutte de 10  $\mu\text{L}$  d'une solution de Nafion® à 5% en masse, dans un mélange d'alcools aliphatiques et d'eau, est déposée sur le silicium microporeux pour qu'elle remplisse les pores par capillarité. Le séchage se fait sous atmosphère contrôlée à (20°C, 98%HR) durant 6 h. Ce procédé est reconduit sur l'autre face et ainsi de suite. Le microporeux est ensuite traité par de l'acide nitrique à 3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  60°C durant 2 h puis lavé à l'eau distillée durant 2 j au moyen d'un soxlhet.

L'imprégnation a été observée par MEB couplée à de l'analyse élémentaire par spectrométrie X à sélection d'énergie. L'analyse permet de vérifier de façon qualitative l'homogénéité de l'imprégnation au cœur du microporeux. Des images réalisées avec un MEB à effet de champ ont montré la formation de «stalactites» de Nafion® sur la surface opposée au dépôt de la goutte dans le cas d'une seule imprégnation.



**Figure D<sub>1</sub> : Image MEB en coupe d'un microporeux de grande porosité imprégné de Nafion® (épaisseur du microporeux : 40  $\mu\text{m}$ ).**

Cette image est obtenue par coupe après une trempe dans l'azote liquide. Il est difficile de réaliser une coupe franche d'un film polymère et de couper un microporeux de silicium sans totalement le détruire. Nous pouvons observer un film de quelques  $\mu\text{m}$  de Nafion® du côté du dépôt (haut de la photographie). Ce film dont nous avons diminué l'épaisseur lors de l'optimisation de l'imprégnation est nécessaire au montage en EME pour avoir une interface convenable. A l'occasion de ces études nous avons développé une cellule spécifique de mesure de conductivité, comme nous le verrons dans la partie dédiée, dont les électrodes font 1,4 et 1,5 mm de diamètre. La conductivité relative,  $\sigma_{\text{Nafion}}^R$ , du tableau D<sub>1</sub> est la conductivité ramenée à la conductivité du Nafion®117 dans des conditions climatiques identiques.

**Tableau D<sub>1</sub> : Mesures de conductivité de systèmes microporeux imprégnés de Nafion®.**

	$e/\mu\text{m}$	$\sigma$ à (20°C, 98%HR)/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}(\sigma_{\text{Nafion}}^R)$
Nafion®117	178	50 (1)
Silicium + Nafion®	54	7,2 (0,143)
PVdF (0,45 $\mu\text{m}$ ) + Nafion®	122	0,54 (0,012)

Nous avons fait des essais préliminaires avec d'autres microporeux comme l'alumine et le PVdF, qui n'ont servi que de support test pour l'imprégnation et pour les techniques de caractérisation. Le PVdF microporeux peut être obtenu par inversion de phase<sup>202</sup>. Pour les membranes mentionnées dans le tableau D<sub>1</sub> nous avons fait des dépôts sur chaque face de manière successive. Le système avec le PVdF n'est pas optimisé. La conductivité obtenue avec le microporeux de silicium est intéressante compte tenu qu'il n'y a au maximum que 50% du volume (volume poreux dans le silicium) rempli par le polyélectrolyte après plusieurs imprégnations. L'interface Electrode/Membrane (EM) serait la même que pour une EME habituelle avec du Nafion®, dans des conditions identiques de pressage, puisqu'il se forme toujours une fine pellicule.

cule de chaque côté du système comme nous pouvons le voir en figure D<sub>1</sub>. L'incorporation par capillarité de Nafion<sup>®</sup> à partir de solutions a donc été validée dans des systèmes de silicium microporeux ainsi que dans des microporeux de PVdF. L'optimisation n'est pas achevée et la tortuosité de ces systèmes électrolytiques n'a pas été étudiée.

## II Incorporation de polyélectrolytes aromatiques non fluorés, des polysulfones sulfonés

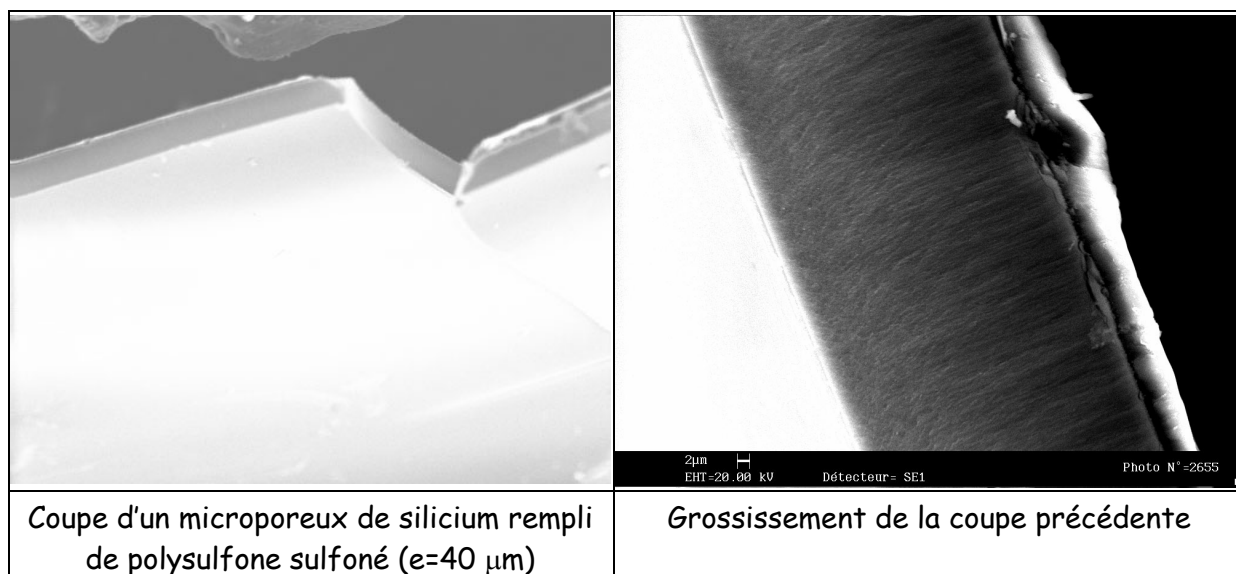
Pour une application en DMFC, le crossover du méthanol est important avec les films à base de Nafion<sup>®</sup>. Une des solutions consiste à remplacer ce dernier par des polysulfones sulfonés qui :

- ont un meilleur comportement au méthanol que le Nafion<sup>®</sup> et qui sont d'un point de vue environnemental bien plus acceptables,
- peuvent donner des solutions moins visqueuses et plus concentrées que le Nafion<sup>®</sup>,
- peuvent être obtenues à plus forte capacité d'échange ionique que le Nafion<sup>®</sup>.

Nous avons imprégné les microporeux avec des polyélectrolytes aromatiques non fluorés du type polysulfones sulfonés. La moindre viscosité des solutions permet de trouver un meilleur compromis viscosité de la solution/taux de remplissage. Si la viscosité est trop importante, la solution ne pénètre pas dans les pores ou/et le solvant est trop vite en défaut. Si la solution est trop diluée, l'imprégnation est partielle et demande plusieurs imprégnations au risque de boucher l'entrée des pores et interdire des remplissages successifs.

Le protocole le plus utilisé est le suivant, 2 g de polysulfone de grade Udel<sup>®</sup> sont dissous dans 20 mL de dichloroéthane. La sulfonation est effectuée avec du triméthylsilylchlorosulfonate. Après précipitation dans l'éthanol, le polyélectrolyte est dissout dans un mélange de dichloroéthane et d'isopropanol (4/1). Les solutions de polysulfones sulfonés sont introduites dans les pores du silicium par capillarité avec une goutte de 10  $\mu$ L sur la surface du microporeux. L'évaporation se fait à (60°C, 98% HR). L'évaporation des solvants utilisés pour les imprégnations est réalisée sous atmosphère humide pour deux raisons principales et après différentes observations. L'évaporation à 98% HR permet au polyélectrolyte de précipiter gonflé d'eau et ainsi de s'organiser sans créer trop de contraintes, dramatiques pour les conductivités et les tenues dans le temps. La seconde observation est que si nous optimisons l'imprégnation avec des séchages complets, c'est-à-dire nous remplissons totalement la porosité de polymère sec, il est possible que le polyélectrolyte confiné n'ait plus la place nécessaire pour gonfler suffisamment. Les conductivités en seraient affectées comme certains systèmes étudiés le laissent penser et le microporeux pourrait dans le pire des cas "exploser"

sous la contrainte. En effet l'attaque chimique qui permet de créer la porosité engendre déjà beaucoup de contraintes au sein du silicium<sup>203</sup>.



**Figure D<sub>2</sub> : Images MEB de microporeux imprégnés de Polysulfones Udel® sulfonés à 1,4 mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup>.**

Ces coupes montrent l'homogénéité des systèmes obtenus et la finesse du réseau poreux sur l'image de droite. Les analyses de ces coupes par spectrométrie X ont permis d'optimiser l'imprégnation. L'homogénéité de l'imprégnation a été contrôlée en suivant la présence en carbone dans la tranche, présent que dans les polysulfones. La modification des différents paramètres d'imprégnation (concentration de la solution, nombre d'imprégnations, conditions d'évaporation, etc.), nous a permis d'optimiser ce procédé.

Polysulfones sulfonés utilisés pour l'imprégnation du microporeux (taux de sulfonation/mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	Conductivité à (20°C ,98% HR) (σ <sup>R</sup> <sub>Nafion</sub> )/mS·cm <sup>-1</sup>
Udel® sulfoné (1,4)	1,2±0,2 (0,024)
Radel® sulfoné avec 2 imprégnations (1,65)	0,17 (0,034)

**Tableau D<sub>2</sub> : Conductivités de microporeux de silicium imprégnés de polysulfones sulfonés.**

Les conductivités avec les polysulfones Udel® sulfonés sont notables comparées à l'ensemble des autres mesures obtenues. Nous retrouvons le même rapport de valeurs de conductivité entre des microporeux imprégnés de Nafion® et d'autres de polysulfone Udel® sulfoné à 1,4 mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup> que lorsque ces polyélectrolytes sont sous forme de membranes denses. Cette observation confirme que les imprégnations avec ces deux polyélectrolytes ont atteint le même optimum.

Nous avons rapporté un exemple obtenu avec un polysulfone Radel® sulfoné (Tableau D<sub>2</sub>). Nous n'avons pas pu obtenir en même temps une concentration suffisamment importante et une viscosité peu élevée de la solution. La faible conductivité obtenue traduit l'importance du compromis concentration/viscosité de la solution pour une imprégnation optimum. Il est difficile de quantifier le taux de remplissage vu la taille des objets.

Une voie d'imprégnation de polysulfone a aussi été envisagée. Des post sulfonations ont alors été effectuées après imprégnation. Les images et analyses ont montré que la sulfonation se faisait jusqu'au centre du microporeux mais nous n'avons pas obtenu à ce jour de conductivités satisfaisantes.

Nous avons aussi validé cette voie avec l'addition d'acide phosphatoantimonique (H<sub>3</sub>).

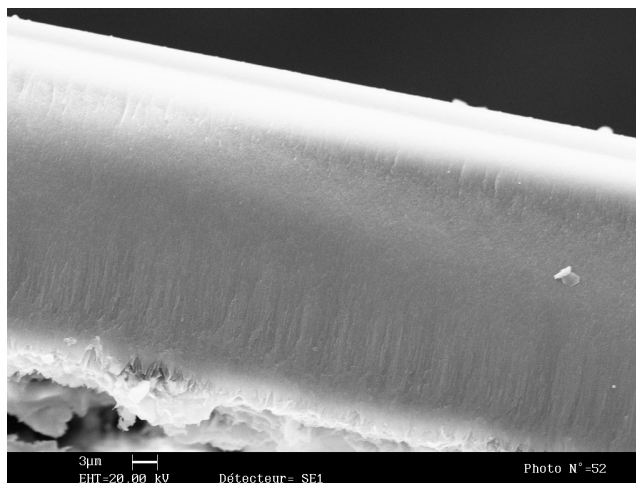


Figure D<sub>3</sub>: Image MEB d'une coupe d'un système microporeux de silicium imprégné d'un mélange Polysulfone Radel® sulfoné/H<sub>3</sub>.

Les analyses ont montré l'homogénéité de l'imprégnation notamment le fait que les charges pénètrent autant le microporeux que le polysulfone sulfoné. Nous avons fait les solutions dans la DGME, avec un polysulfone Udel® sulfoné sous forme acide à 1,73 mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup>, à 0,1 g·mL<sup>-1</sup>.

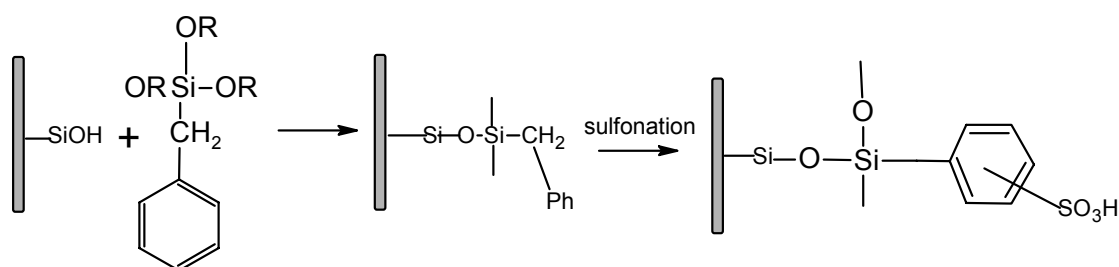
Tableau D<sub>3</sub>: Conductivités de microporeux de silicium imprégnés de polysulfone d'Udel® sulfoné avec de l'acide phosphatoantimonique.

1* = 1 imprégnation 2* = 2 imprégnations Taux de sulfonation/mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>	Conductivité à (20°C, 98%HR)/mS·cm <sup>-1</sup>
1*(1,73)	0,24±0,05
2*(1,73)	1,4±0,3
1*(1,73+25% en masse de H <sub>3</sub> )	0,26±0,5
2*(1,73+25% en masse de H <sub>3</sub> )	2,50±0,05

Nous obtenons une conductivité intéressante par une double imprégnation de polysulfones sulfonés. L'ajout de 25% de  $H_3$  en masse permet d'augmenter la conductivité. D'une part elle complète l'imprégnation et d'autre part elle assure la présence d'un film de polyélectrolyte sur chaque face du microporeux. Nos essais avec 50% de  $H_3$  en masse ont montré que la conductivité pouvait encore augmenter mais elle diminuait régulièrement avec le temps. La double imprégnation peut en partie endiguer cette perte de  $H_3$  par l'eau présente durant les mesures à 98%HR. Dans le cas d'une seule imprégnation, l'eau atteint plus facilement le cœur du microporeux. Cette observation conforte la nécessité d'au minimum une seconde imprégnation pour compléter le remplissage.

### III Greffage de fonctions ioniques en surface de la porosité

Le but est de fonctionnaliser la surface des pores en utilisant des microporeux de silicium avec des silanols ( $-OH$ ) de surface. La réaction de principe est :



La création des hydroxyles de surface (silanols) se fait sous air irradié par ultraviolets pour créer de l'ozone. La sulfonation se fait avec des réactifs du type  $ClSO_3H$  ou plus doux comme pour la sulfonation des polysulfones<sup>204</sup>. Le protocole le plus utilisé est le suivant. Une goutte de benzyltriéthoxysilane (BTES) de 10  $\mu L$  est posée sur le silicium microporeux pour qu'elle mouille la porosité et la remplisse par capillarité. Le BTES se condense alors sur les hydroxyles de surface des pores. Après 48 h de réaction à température ambiante, la polycondensation est achevée dans une étuve durant 48 h à 60°C. Le microporeux est ensuite lavé 24 h dans l'eau distillée. Le système est séché sous vide à 100°C puis sulfoné avec du triméthylsilylchlorosulfonate, dans une proportion de 2 mol·kg<sup>-1</sup> de copolymère soit avec un excès de 10% en moles, en boîte à gants durant 12 h en déposant une goutte de 10  $\mu L$  de l'agent de sulfonation sur le microporeux de silicium. Les systèmes ainsi obtenus sont laissés 1 h à l'air libre puis 2 h dans l'acide chlorhydrique à 1 mol·L<sup>-1</sup> et enfin lavés dans de l'eau distillée durant 12 h pour obtenir des fonctions sulfonates sous forme acide.

**Tableau D<sub>4</sub> : Mesures de conductivité d'un microporeux fonctionnalisé.**

	$e/\mu\text{m}$	$\sigma$ à (20°C, 98%HR)/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}(\sigma^R)$
Nafion®117	178	50 (1)
Silicium fonctionnalisé avec BTES et sulfoné	45	0,5 (0,01)

La validation du greffage a été effectuée par MEB couplée à de l'analyse élémentaire par spectrométrie X à sélection d'énergie. Cette analyse permet de constater que le greffage, puis la sulfonation, se sont faits jusqu'au cœur du microporeux. La conductivité traduit aussi un continuum de fonctions acides d'une face à l'autre du microporeux.

Cette voie est validée et les conductivités obtenues sont encourageantes mais nous devons mieux maîtriser la création des silanols pour pouvoir améliorer le système. Nous travaillons actuellement à une meilleure connaissance de la concentration en silanols et sur des systèmes mixtes fonctionnalisation/imprégnation. Nous explorons aussi de nouvelles voies de greffage.

## IV Imprégnation avec des polyélectrolytes à base de polysiloxanes

Différents polysiloxanes sulfonés ont été synthétisés. L'avantage est ici lié à la parenté chimique entre le silicium, éventuellement porteur de fonctions silanols SiOH de surface, et le réseau polysiloxane. Ils peuvent être utilisés tels quels, même avec de faibles masses molaires, dans la porosité du silicium. Le polymère n'a plus besoin d'avoir de bonnes propriétés mécaniques, la tenue mécanique étant assurée par le support en silicium microporeux.

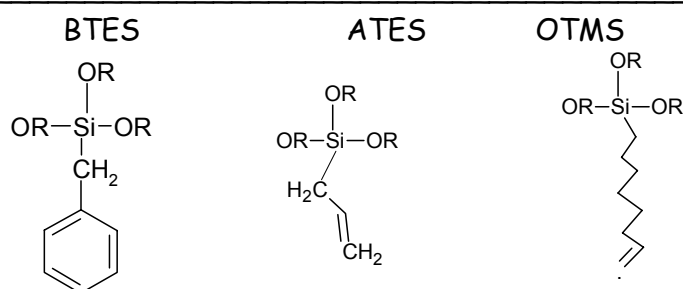
Le second avantage est la faible viscosité de ces prépolymères facilitant leur introduction dans les pores, soit purs, soit en solution très concentrée, c'est-à-dire supérieure à 50 % en masse. Ces polymères peuvent être postréticulables dans le support microporeux pour éviter leur élimination lors de son utilisation en pile. Cette famille de polymères est obtenue par le procédé sol gel avec des trialkoxysilanes<sup>205</sup>. Nous avons aussi fait des expériences préliminaires avec des microporeux de PVdF. Les protocoles de synthèse les plus utilisés pour obtenir les copolymères BTES/ATES ou OTMS sulfonés réticulés sont développés en partie expérimentale (partie I<sub>2</sub>). Les formules des trois monomères sont les suivantes :

BTES : Benzyltriéthoxysilane

ATES : Allyltriéthoxysilane

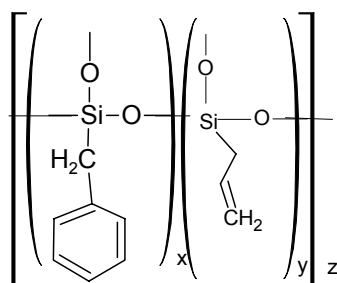
OTMS : 7-Octényltriméthoxysilane



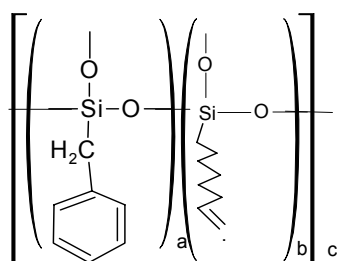


Nous obtenons dans un premier temps les copolymères, probablement statistiques, BTES/ATES et BTES/OTMS suivants :

avec ATES pour  $\forall (x,y,z) \in \mathbb{N}^3$

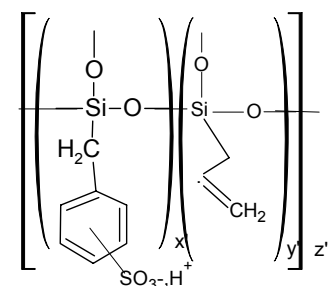


avec OTMS pour  $\forall (a,b,c) \in \mathbb{N}^3$

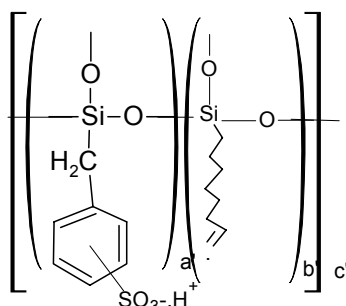


Ces copolymères possèdent des fonctions allyles qui permettent une postréticulation par voie radicalaire. Nous sulfonons les deux copolymères pour obtenir les polymères suivants :

avec ATES pour tous  $\forall (x',y',z') \in \mathbb{N}^3$



avec OTMS pour tous  $\forall (a', b', c') \in \mathbb{N}^3$



Les doubles liaisons allyliques comme aromatiques peuvent être attaquées par des réactifs électrophiles. Autant les références traitant de substitution électrophile aromatique sont nombreuses, autant la littérature est pauvre en ce qui concerne les attaques électrophiles sur motifs allyliques. Dans une approche pragmatique, nous avons tenté, en nous plaçant à basse température et avec un défaut de réactif électrophile, de sulfoner majoritairement les noyaux aromatiques du motif BTES. Cette réaction s'est avérée impossible, l'électrophile attaquant plus volontiers les insaturations allyliques. Cette attaque fournit des groupes alkylsulfoniques conducteurs ioniques mais élimine les possibilités de postréticulation.

Nous avons donc réticulé avant de sulfoner les polymères comme l'indique les protocoles expérimentaux rapportés dans la partie expérimentale (Partie I<sub>2</sub>). Cette réticulation par voie radicalaire peut être réalisée par voie thermique ou photochimique avec différents amorceurs. Nous l'avons effectué en présence de diènes de longueur plus ou moins importante, des octadiènes ou hexadiènes par exemple. Nous pouvons ainsi jouer sur la densité de nœuds de réticulation et sur le volume libre du réseau. Les membranes obtenues ont un taux de gonflement important. Ce gonflement peut être limité en augmentant le taux de comonomères allyles qui en conséquence augmentent le nombre de nœuds de réticulation ou en favorisant les copolymères obtenus avec ATES ou un diène court pour avoir des ponts de réticulation plus courts.

Nous avons rassemblé dans le tableau D<sub>5</sub> les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) caractéristiques des polymères obtenus. Globalement, la  $T_g$  diminue avec l'augmentation du taux d'OTMS ou d'ATES. Les températures de transition vitreuse sont globalement plus faibles avec l'ATES qu'avec l'OTMS pour des copolymères de mêmes compositions. L'ajout de ces deux comonomères a un effet plastifiant qui est plus prononcé avec l'OTMS car les chaînes pendantes sont plus longues.

**Tableau D<sub>5</sub> : Températures de transition vitreuse.**

	BTES/ATES (85/15 en moles)	BTES/OTMS (85/15 en moles)
$T_g/^\circ\text{C}$	5,7	-15,1

Dans le tableau D<sub>6</sub>, nous avons rassemblé certaines masses molaires caractéristiques des polymères obtenus avec l'OTMS et l'ATES.

**Tableau D<sub>6</sub> : Masses molaires de polymères BTES/ATES ou OTMS.**

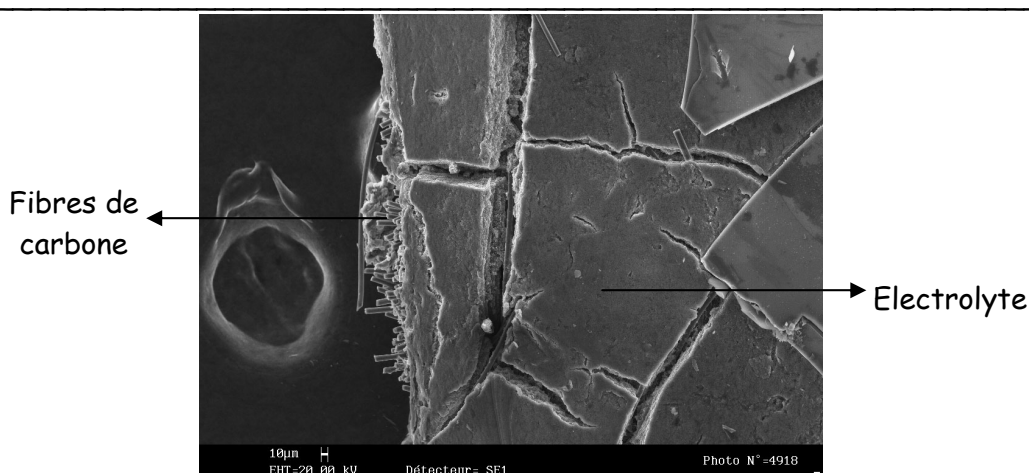
Echantillons	BTES/ATES (85/15 en moles)	BTES/OTMS (85/15 en moles)
$\overline{M}_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3040	5760
$\overline{M}_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2100	3140
$I_p$	1,45	1,84

Les masses molaires obtenues sont faibles. L'augmentation de la quantité d'ATES ou d'OTMS élève les masses molaires et la polymolécularité. Les films autosupportés ont donc une faible tenue mécanique. Le temps d'hydrolyse de chaque monomère avant leur mélange a une influence importante sur les masses molaires, plus le temps d'hydrolyse est important plus les masses molaires sont élevées (Partie I<sub>2</sub> des synthèses).

Nous avons cependant obtenu des membranes autosupportées avec des conductivités de l'ordre du  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à (20°C, 98%HR) mais le système était instable dans le temps. Les systèmes obtenus avec des siliciums microporeux sont conducteurs et nous avons pu vérifier la sulfonation au cœur des microporeux par microanalyse X. Cependant nous avons obtenu des conductivités de  $0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à (20°C, 98%HR) avec une dérive continue des valeurs. Les systèmes sont donc soit insuffisamment réticulés, d'où une élimination continue de polyélectrolytes, soit d'un degré de sulfonation insuffisant. Les taux de sulfonation des membranes autosupportées sont compris entre 1,6 et 1,8 mol  $\text{H}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ . Nous ne pouvons pas vérifier ceux des polyélectrolytes présents dans les microporeux.

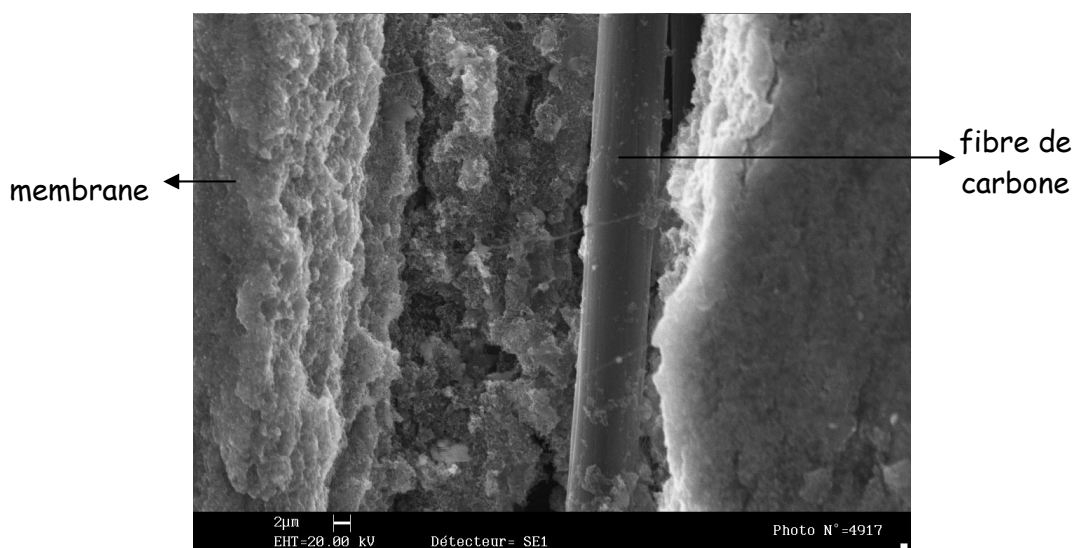
## V Analyse après tests en pile des échantillons de silicium microporeux imprégnés de polysulfones Udel® sulfonés

Les assemblages membrane/électrodes E-Tech sont faits par collage à l'aide d'une goutte de Nafion®117 en solution à 5% en poids, déposée à l'interface puis d'un séchage à atmosphère ambiante. Nous avons donc pu observer différents états d'interface par MEB et microanalyse X.



**Figure D<sub>4</sub> :** Image MEB d'un assemblage du côté où l'électrode s'est détachée au démontage de la pile.

L'image est prise du côté où l'électrode peut facilement être ôtée. La coupe est obtenue après une trempe dans l'azote liquide. La tenue de l'électrolyte sur l'électrode (fibres de carbone en arrière plan) montre la cohésion du collage électrode/membrane. L'EME utilisée pour l'image de la figure D<sub>4</sub>, dont une électrode se décollait, était un cas isolé parmi le nombre d'EME testées. Le décollage peut provenir d'une accumulation d'eau dans une aspérité à l'interface. Nous avons poursuivi notre investigation sur une zone de fissuration. Cette fissure traverse totalement la membrane.



**Figure D<sub>5</sub> :** Image MEB d'un assemblage ME localisée sur une fissure dans l'électrolyte.

Sur le fond de l'image, nous observons l'électrode et le fil de carbone avec de chaque côté une coupe de la membrane. Les trois composants (Electrode, Nafion® de l'électrode et polysulfone sulfoné) ont comme élément majoritaire le carbone. La cartographie du carbone (C), en analyse élémentaire par spectroscopie X, permet de pondérer les cartes de distribu-

tion des autres éléments. L'étude montre la présence de polysulfone dans la porosité du silicium. La présence de platine et de fluor (Nafion) en surface et dans le microporeux montre qu'il n'y a pas de problèmes à l'interface et que le collage est viable.

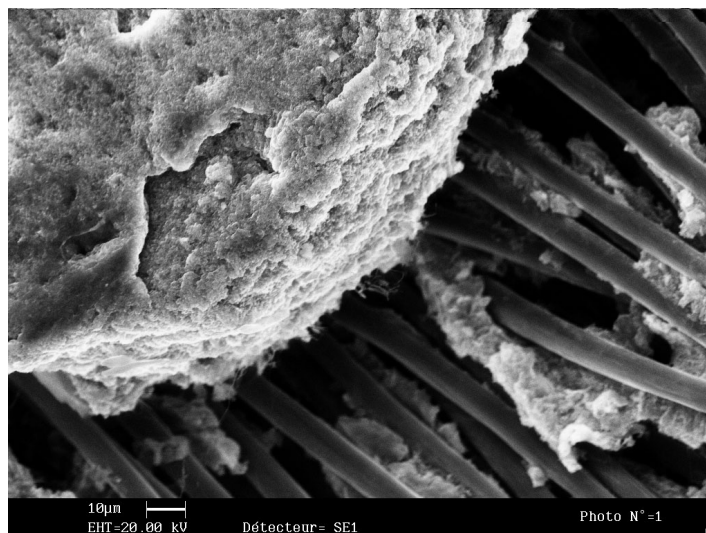


Figure D<sub>6</sub> : Image MEB de l'électrolyte collé sur une électrode.

Cette photographie montre la continuité à l'interface. En plus des commentaires faits pour la microanalyse précédente, nous pouvons ajouter qu'au niveau de l'interface électrode/membrane il y a eu une redissolution du polysulfone sulfoné qui améliore la qualité de l'interface car la solution de Nafion® peut commencer à dissoudre le polysulfone sulfoné de surface au moment de l'assemblage/collage de l'EME.

## VI Conclusions et perspectives

### VI<sub>1</sub> structures hybrides associant des ionomères à squelette carboné

A partir de ces microporeux, il est possible, sans traitement préalable, de remplir par capillarité tout ou une partie de la porosité par des solutions de Nafion®. Il convient toutefois d'optimiser le remplissage pour atteindre un niveau de conductivité compatible avec les exigences de l'application. Vu les consommations en énergie prévues par les constructeurs, ces systèmes mêmes si ils n'évoluaient plus sont envisageables. Mais le Nafion® présente plusieurs inconvénients :

- les solutions les plus facilement utilisables correspondent à des concentrations massiques de l'ordre de 5%,
- le Nafion® est un polymère coûteux et peu souhaitable d'un point de vue environnemental,

- enfin si nous envisageons une application en DMFC, le crossover du méthanol est important dans les films à base de Nafion®.

Une des solutions consiste à utiliser des polysulfones sulfonés.

## VI<sub>2</sub> structures hybrides associant des ionomères à squelette polysiloxane

Le silicium microporeux assurant la fonction mécanique de séparateur, nous pouvons utiliser des ionomères fortement conducteurs mais dont la tenue mécanique est insuffisante, c'est le cas des polysiloxanes.

- introduction de pré polymères conducteurs protoniques

Une fois introduit, le ionomère doit être post réticulé pour éviter sa dissolution dans l'eau produite par la pile (PEMFC) ou dans la solution aqueuse de méthanol (DMFC). Ce procédé a été validé et les polysiloxanes préparés ont permis d'atteindre des conductivités appréciables dans des séparateurs microporeux modèles de PVdF et des microporeux de silicium. Toutefois les résultats de réticulation doivent être améliorés.

- "ensimage" de la porosité

Il faut ici traiter la surface du silicium pour générer des silanols (Si-OH) de surface. Ensuite nous polycondensons ces Si-OH avec les fonctions Si-OR ou Si-Cl de précurseurs portant un groupe aromatique non hydrolysable. Une fois créé le squelette polysiloxane «ensimage» le silicium, nous sulfonons les groupes aromatiques pour créer les groupes acides. Le concept a été validé mais les conductivités sont encore faibles (0,5 mS·cm<sup>-1</sup> à (20°C, 98%HR). La difficulté tient au fait que les silanols étaient créés au LPMO de Besançon et que leur durée de vie est insuffisante pour qu'ils restent présents en nombre suffisant après leur expédition. Nous explorons la possibilité de créer les silanols à l'ENSERG école de l'INPG. On pourrait alors procéder rapidement à la sulfonation.

- "ensimage" + imprégnation

Nous pouvons combiner les avantages des deux premières voies en imprégnant des pores ensimés conducteurs avec les prépolymères. Ces études débutent.

En conclusion, la faisabilité du concept de membrane hybride a été validée. La protection industrielle a été réalisée. Il faut désormais optimiser une partie des voies ouvertes.

# CHAPITRE E

## Mesures de conductivité

<b>I CONDUCTION PROTONIQUE ET MESURES .....</b>	<b>121</b>
I <sub>1</sub> Mécanismes de conduction.....	121
I <sub>2</sub> Systèmes de mesure .....	127
<b>II LES CELLULES DE MESURES DE CONDUCTIVITE .....</b>	<b>129</b>
II <sub>1</sub> Esprit et conception .....	129
II <sub>2</sub> Elaboration .....	130
III <sub>3</sub> Description.....	131
<b>III UTILISATION DU SYSTEME DE MESURE ET PRECISION .....</b>	<b>136</b>
III <sub>1</sub> Description du système complet de mesure .....	136
III <sub>2</sub> Traitement des spectres d'impédance.....	137
III <sub>3</sub> Paramètres géométriques.....	142
III <sub>4</sub> Fonctionnement global du système.....	146
<b>IV RESULTATS .....</b>	<b>149</b>
IV <sub>1</sub> Généralités .....	149
IV <sub>2</sub> Mesures de conductivités du Nafion®117 .....	150
IV <sub>3</sub> Mesures de conductivité de polysulfones sulfonés .....	152
IV <sub>4</sub> Utilisation des mesures de conductivité.....	161
<b>V CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>163</b>





## E Mesures de conductivité

Comme nous l'avons vu, la résistance et donc la conductivité d'une membrane pour piles à combustible, dans des conditions climatiques données, est une caractéristique essentielle<sup>122,126</sup>. Pour des ionomères similaires sinon identiques, la dispersion des valeurs de conductivité de la littérature est considérable, de un à plusieurs ordres de grandeurs. Cela tient tant à la forte conductivité protonique, inhérente aux membranes et qui conduit à des impédances faibles, qu'au facteur géométrique mal défini des cellules de mesure. A ces sources d'incertitudes s'ajoute la difficulté d'un contrôle rigoureux de l'humidité relative.

C'est pour remédier à ces difficultés que nous avons mis au point des cellules de mesure permettant d'optimiser la détermination du facteur géométrique et de minimiser les incertitudes de mesure. Elles sont placées dans une enceinte climatique programmable qui permet un contrôle simultané de la température et de l'humidité relative. Enfin le temps d'équilibre des membranes est très long. Nous avons donc mis au point un système de mesures automatisé en interfaçant multivoie, cellules et analyseur en fréquence.

## I Conduction protonique et mesures

### I<sub>1</sub> Mécanismes de conduction

Il est intéressant de rappeler l'état des connaissances des mécanismes de conduction protonique en milieu hydraté de membranes de polyélectrolytes. Les spécificités de l'eau et du proton qu'elle solvate ont des conséquences marquées.

S. J. Paddison<sup>206</sup> a rassemblé une grande partie des connaissances actuelles sur les mécanismes de conduction protonique. Les deux mécanismes de conduction généralement invoqués sont liés à la nature des liaisons hydrogènes entre les protons et leur environnement. Lorsque les liaisons hydrogènes sont fortes, le transfert des protons se fait par un mécanisme dit de Grotthuss. Un second mécanisme dit véhiculaire correspond à des interactions plus faibles entre les molécules d'eau formant la sphère de solvation du proton et son environnement direct. Dans le cas des systèmes PEMFCC, l'équilibre entre les mécanismes entropiques (véhiculaire) et les mécanismes enthalpiques (Grotthuss) est plus lié au gonflement qu'à la température. Le dénominateur commun de ces mécanismes est le déplacement du proton avec sa sphère de solvation, c'est-à-dire toujours entouré de molécules d'eau et jamais sous forme de proton libre.

Dans le mécanisme de Grotthuss, les protons sont transférés d'une sphère de solvation à une autre par rotation et transfert. Le proton peut prendre différentes formes,  $H_{2-m+1}O_m^+$ ,  $m \in ]0,3]$  pour la majorité des études<sup>207-209</sup>. Dans le même temps, l'environnement du

proton se réorganise<sup>209</sup> et crée des chemins continus de déplacement. Cette réorganisation passe par la réorientation des dipôles que sont les molécules d'eau<sup>208,209</sup>. La vitesse globale de déplacement est liée aux vitesses de transfert et de réorganisation inhérentes à l'existence de ce mécanisme.

Dans le cas d'une conduction véhiculaire, le proton véhiculé se déplace par électro-osmose en sens inverse de la diffusion de l'eau<sup>209,210</sup>. Le niveau d'hydratation du proton dépend bien sûr de son environnement et dans le cas de conditions très humides,  $m$  est de l'ordre de 3 ( $H_{2-m+1}O_m^+$ )<sup>207</sup>. La conductivité est directement liée à la vitesse de diffusion de l'eau. D'une façon générale, les mécanismes type Grotthuss et véhiculaire ne sont pas les seuls pour justifier la conduction protonique mais ils sont toujours présents et associés à des réarrangements rapides et continus de l'environnement de l'eau et des protons qu'elle solvate<sup>211</sup>.

Des travaux récents portent l'attention sur la microstructure des polyélectrolytes. Ces études sont essentiellement menées sur le Nafion® et les polyaromatiques sulfonés<sup>33,212,213</sup>. Elles supposent un réseau hydrophile, constitué des groupements ioniques, dans lequel s'effectuerait préférentiellement le transport protonique.

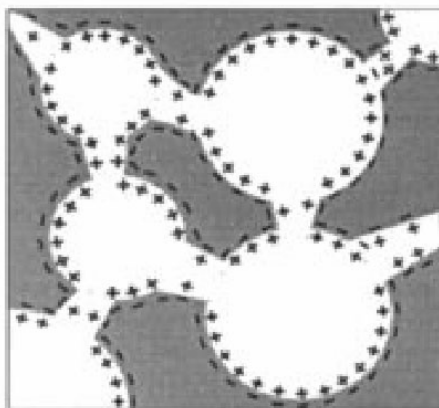


Figure E<sub>1</sub> : Exemple d'agencement proposé autour de 25% en volume d'eau pour du Nafion® (+=(H<sup>+</sup>, mH<sub>2</sub>O), -=(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>))<sup>213</sup>.

Ces «canaux» prennent différentes formes selon les polyélectrolytes étudiés. Des clusters se forment, comme le montre la figure E<sub>1</sub>. Ce sont des zones de concentration plus importante en fonctions anioniques et protons "solvatés". L'existence de ces clusters influence notablement la conduction<sup>214</sup>. Des structures sont proposées où, périodiquement, à l'intérieur des canaux, se forment ces zones de clusters et où le rayon moyen du canal est plus important<sup>33</sup>. Avec l'augmentation de la teneur en eau, les clusters s'agrègent<sup>33</sup>. Leur nombre diminue alors que leur taille augmente de 5 à 30 nm<sup>33</sup>. Les phénomènes associés (gonflement, distribution des clusters, etc.) varient de façon continue avec l'augmentation de l'humidité relative ambiante. La distance inter cluster évolue entre 3 et 5 nm<sup>33</sup>. Il a été montré qu'à un niveau

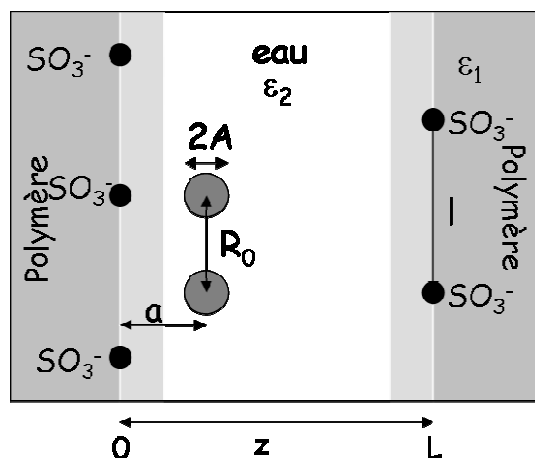
élevé d'hydratation, autour de 50% en volume d'eau pour le Nafion<sup>®</sup>, la structure s'inverse entre ces zones hydrophiles remplies d'eau et le squelette perfluoré hydrophobe<sup>213</sup>.

La distance entre les groupements anioniques influence aussi la conduction. Cette dernière dépend de différents paramètres :

- Le taux de gonflement  $\tau$  qui dépend de la mise en forme et de l'histoire "climatique" de la membrane,
- La capacité d'échange ionique fixée lors de la synthèse du polyélectrolyte,
- La masse équivalente, masse molaire par groupe anionique, liée aux deux paramètres précédents comme nous l'avons vu et qui permet aussi d'apprécier en partie la longueur des «chaînes pendantes» porteuses des groupes anioniques,
- Le nombre de molécules d'eau par proton,  $\lambda$ , souvent utilisé pour discuter des différents mécanismes de conduction. Une loi empirique donne, pour le Nafion<sup>®</sup>, dans l'intervalle 0-50±2%HR,  $\lambda = 1,55 + \%HR/(14\pm 2)^{33}$ .

La coexistence de zones hydrophiles, composées d'anions fixes, et de zones hydrophobes, les chaînes aromatiques pour les polyaromatiques ou les chaînes principales perfluorées pour les polyélectrolytes perfluorés, crée des champs électriques locaux. Les relaxations diélectriques de ces matériaux ont été étudiées par Kenneth A. Mauritz<sup>215-218</sup> et al. avec des études récentes sur les membranes perfluorées sous forme acide<sup>219</sup>. Elles prennent en compte le gradient de permittivité électrique entre le polyélectrolyte et le centre d'un canal<sup>208</sup>. Les conséquences de ces champs électriques locaux sur la conduction peuvent être étudiés à différents niveaux, de nanoscopique à macroscopique et selon la valeur de  $\lambda$ .

Des modèles de polyélectrolytes hydratés à conduction protonique sont ainsi développés<sup>220-222</sup>. M. Eikerling et A. A. Kornyshev<sup>221</sup> modélisent un pore avec des fonctions anioniques pendantes en interaction avec des protons.



$A$  : Rayon des sphères ioniques d'échange, modèle d'un proton avec ses molécules d'eau

$a$  : Distance d'une sphère à l'interface eau/polymère

$l$  : Distance entre deux groupes  $-\text{SO}_3^-$

$L$  : Diamètre du pore

$R_0$  : Déplacement entre l'endroit initial et final d'une sphère (cluster) durant un échange ionique

$\epsilon_{1,2}$  : Constantes diélectriques (1 : polymère, 2 : milieu aqueux)

**Figure E<sub>2</sub> : Modèle utilisé par M. Eikerling et A. A. Kornyshev pour modéliser un pore dans un électrolyte polymère conducteur protonique<sup>221</sup>.**

Dans la première couche d'hydratation des fonctions anioniques et du polymère (en gris claire sur la figure E<sub>2</sub>), l'énergie de Gibbs  $\Delta G$  nécessaire au passage d'un site anionique à un autre est beaucoup plus importante que l'énergie de réorganisation  $E_R$ <sup>209</sup> des protons véhiculés ou de l'eau. Par contre, dans les couches supérieures de solvation, en allant vers le centre du pore, l'énergie de Gibbs est beaucoup plus faible et  $E_R$  est importante. Ce phénomène est en partie lié à la différence de permittivité entre la première couche de solvation et le centre du canal. Avec ce modèle, il est possible d'expliquer une grande partie du comportement selon le taux d'hydratation. Par exemple, quand la teneur en eau de la membrane est faible, la distance intercluster est importante ainsi que l'énergie de Gibbs. Par contre quand la membrane est hydratée, la taille des clusters augmente, le champ de potentiel est beaucoup plus régulier, l'énergie de Gibbs plus faible et la conductivité globale du pore est donc plus élevée. Cette énergie de Gibbs a été étudiée par K. D. Kreuer<sup>209,223</sup>. Elle dépend évidemment des niveaux d'énergie initiaux et finaux mais contrairement à ce que nous pourrions penser, le profil de potentiel est souvent dissymétrique.

Les observations suivantes sont faites à l'aide de mesures de conductivité et de RMN sous pression sur le Nafion®, mais elles restent applicables à d'autres polyélectrolytes. Ces expériences restent difficiles et du domaine de peu d'équipes dans le monde. Malgré notre

expérience de conductivités sous pression de systèmes au lithium, nos tentatives sont laborieuses. Les mesures sous pression réalisées par RMN utilisent le temps de relaxation spin/nuage électronique (spin-lattice en anglais) du deutéron  $T_1$ <sup>224</sup>.

Dans le cas d'un mécanisme de conduction activé, le volume d'activation se déduit d'une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (1)$$

$$\text{d'où} \left( \frac{\delta \ln \sigma}{\delta P} \right)_T = -\frac{1}{RT} \cdot \left( \frac{\delta \Delta G^*}{\delta P} \right)_T$$

$$\text{or } d\Delta G^* = \Delta V^* dP - \Delta S^* dT, \text{ nous avons donc } \left( \frac{\delta \ln \sigma}{\delta P} \right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT}$$

Le volume d'activation est la différence de volume occupé par le porteur de charge et sa sphère de solvation au sein de la membrane à l'équilibre et au sommet de la barrière d'activation. Lorsque le mécanisme de conduction n'est pas activé, et n'obéit pas à (1), les variations de conductivité avec la pression ne permettent que de définir un volume apparent d'activation par :

$$\left( \frac{\delta \ln \sigma}{\delta P} \right)_T = -\frac{\Delta V_{\text{app}}}{RT}$$

Le volume d'activation en fonction de  $T_1$  est donné approximativement<sup>224</sup> par

$$\Delta V_{\text{app}} = -RT \left( \frac{\delta \ln T_1}{\delta P} \right)_T$$

Dans le cas du Nafion<sup>®</sup>, il n'a pas été prouvé que les variations de conductivité en fonction de la température obéissent à une loi activée, il convient de parler de volume apparent sans signification microscopique simple. Quoiqu'il en soit, pour  $\lambda < 5$ , le volume d'activation apparent,  $\Delta V_{\text{app}}$ , est important jusqu'à  $16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour une membrane peu hydratée (2,4 % en poids). Ce volume est élevé par rapport aux volumes libres connus dans les électrolytes au lithium<sup>225</sup> et qui dépassent rarement  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette observation confirme l'aspect apparent des volumes trouvés. Des mesures poussées sur des membranes perfluorées donnent un volume d'activation de  $54 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour des taux d'humidité encore plus bas<sup>211</sup>. Ces observations, surprenantes a priori pour une conduction protonique à laquelle on associerait plutôt de petits volumes d'activation, s'expliquent par le contrôle de la conduction par des mouvements segmentaires du polyelectrolyte<sup>224</sup>. Le déplacement de cluster en cluster est assisté par le mouvement des chaînes pendantes. Le volume d'activation diminue rapidement lorsque

l'hydratation augmente. Ce phénomène s'explique par une plus grande flexibilité des chaînes pendantes, assurant le déplacement protonique. Pour une capacité d'échange ionique donnée, le volume d'activation est d'autant plus important que la masse équivalente est grande<sup>211</sup>. D'une façon générale, les masses molaires équivalentes plus importantes sont moins flexibles et même à haut taux d'humidité, elles peuvent entraîner de moindres conductivités. Il serait intéressant de faire les mêmes expériences sur des polysulfones ou PEEK sulfonés, qui n'ont pas de chaînes pendantes, comme les premières études sur S-SEBS (copolymère Tribloc Sty-rène/Ethylène-Butylène-Styrene sulfoné)<sup>226</sup>. Cette double dépendance par rapport au taux d'hydratation et aux masses équivalentes est fortement liée à la capacité d'échange ionique, au taux de sulfonation dans le cas des polymères sulfonés. Les résultats obtenus à bas taux d'humidité ne sont pas explicables par des rotations de molécules d'eau et des déplacements de type Grotthuss. Finalement, pour ces taux d'humidité, il est très vraisemblable que la conduction protonique soit intimement liée aux mouvements du polymère<sup>210,224</sup>.

Les membranes perfluorées ont besoin d'au moins  $\lambda > 2$  pour pouvoir assurer une conduction protonique<sup>126,127</sup>. Des travaux montrent qu'une pile à combustible démarrant avec  $\lambda < 1,8$ , ne peut fonctionner<sup>227</sup>. Entre 2 et 4, la conductivité augmente exponentiellement avec la teneur en eau.

Après une diminution rapide de  $\Delta V_{app}$ , jusqu'à  $\lambda_{crit}=5$ , le volume d'activation semble se stabiliser autour d'une valeur relativement faible,  $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le Nafion, et ne varie que très peu avec l'augmentation du taux d'humidité<sup>224</sup>. Le volume d'activation peut devenir négatif<sup>211,226</sup>, ce qui justifie une fois de plus le caractère apparent des volumes trouvés. La conduction liée au solvant, l'eau dans notre cas, devient majoritaire devant la contribution du poly-électrolyte. Cette observation explique la constance du volume d'activation avec une conduction protonique dont les valeurs sont nivelées et indépendantes de l'augmentation du taux d'humidité à partir d'un certain seuil. La valeur critique de  $\lambda$ ,  $\lambda_{crit}$ , correspond à 8,4 % en poids d'eau pour le Nafion ( $\lambda_{crit}=5$ ) et 10% pour S-SEBS<sup>226</sup>. A haut taux d'humidité, le polymère se gonfle avec le remplissage des pores et la conductivité se rapproche de celle rencontrée dans l'eau<sup>210,211,228</sup>. Pour  $\lambda_{crit} > 5$ , les mouvements du polymère semblent peu impliqués dans la conduction ou du moins, leur contribution est très faible. Cette valeur de  $\lambda$  semble aussi correspondre au seuil de percolation en eau à partir duquel la conductivité suit une loi puissance de la quantité d'eau dans la membrane<sup>6</sup> mais la relation entre un seuil de percolation et un  $\lambda_{crit}$  n'est pas explicite dans les travaux respectifs. Ces observations ont une influence directe sur la conductivité car elle est liée à l'activité de l'eau comme  $\lambda$ <sup>227</sup>.

La température n'est pas le paramètre moteur des mécanismes de conduction protonique au sein d'un polyélectrolyte. Mais tous les mécanismes de conduction que nous venons de

résumer sont tout de même dépendant de la température<sup>123,126</sup>. Dans chaque domaine de taux d'humidité et donc pour chaque type de mécanisme, la conductivité suit une loi de type Arrhenius<sup>123</sup> caractérisée par une énergie d'activation thermique. Pour les membranes perfluorées, selon le taux d'humidité et l'histoire climatique de l'échantillon, il existe une énergie d'activation plus importante avant qu'après la température de congélation<sup>123</sup>. Cette température de congélation est dans une large gamme d'humidité inférieure à 0°C car l'eau est confinée à l'intérieure du polyélectrolyte.

Ni les modèles ni les observations n'arrivent à expliquer ou relier les différents paramètres mis en jeu. Mais il semble que les facteurs influençant la conduction protonique<sup>208,212,229</sup> soient listés : le diamètre moyen des canaux, la distance les séparant les uns des autres, les connexions entre eux, le niveau de branchement du polyélectrolyte, la distance inter anion, le  $pK_a$  de la fonction acide du polyélectrolyte, etc.

## I<sub>2</sub> Systèmes de mesure

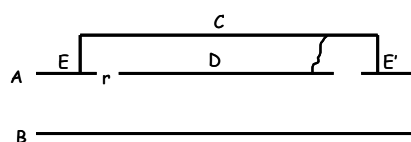
Un système de mesure de conductivités en fonction des conditions climatiques est composé d'une cellule de mesure, d'un système d'acquisition et d'un milieu climatique. Pour ces trois sous systèmes, plusieurs dispositifs sont utilisés actuellement.

- Cellules de mesure

Les cellules de mesure de conductivité de membranes sont rarement décrites par leurs utilisateurs. Elles se différencient de diverses façons. Elles peuvent comporter 2 ou 4<sup>9,54,58,63,119,121,230,231</sup> électrodes. Pour deux surfaces en vis-à-vis par exemple, une tension continue ou alternative est appliquée et l'intensité du courant entre les deux pôles est inversement proportionnelle à la résistance. Pour les systèmes à quatre électrodes annulaires, un courant alternatif est appliqué sur les 2 anneaux extérieurs. Ce courant induit un potentiel dans les deux anneaux internes dont la valeur est proportionnelle à la conductivité de l'électrolyte étudié. Cette géométrie, pratique pour des mesures sur les polyélectrolytes, n'est pas très précise pour remonter à la conductivité et n'est justifiée que pour des tensions continues. La géométrie est liée au système de mesure. En travaillant sur une large gamme de fréquence, une cellule peut servir à faire des mesures pour une large gamme d'électrolytes<sup>232</sup>. Des systèmes de bandes conductrices colinéaires en vis-à-vis peuvent permettre des mesures qualitatives de la conductivité (CEA/DRFMC/SI3M/PCI). Les lignes de courant à différents angles permettent d'étudier l'anisotropie engendrée par les mises en forme telles que l'extrusion. Le même type de systèmes peut être utilisé avec un seul jeu d'électrodes<sup>41,115</sup>. Les systèmes de condensateur cylindrique avec un isolant, comme milieu diélectrique, dont on pose une section droite sur la membrane ont l'avantage d'être pratiques et fiables<sup>120,233</sup>. Les lignes

de courant partent du disque conducteur central passent dans la membrane pour contourner l'anneau isolant et finissent sur l'anneau conducteur extérieur. Mais l'épaisseur de la membrane a une influence notable sur la conductivité, ces effets de bord restent des obstacles à une mesure fiable. Cette méthode permet d'évaluer les conductivités transverses et longitudinales<sup>233</sup>.

La géométrie du condensateur plan disque semble une des plus utilisées<sup>47</sup> et des plus fiables. Les cellules de ce type à électrodes de mercure ont l'avantage de résoudre le problème de l'interface. Mais la surface active est difficile à évaluer ainsi que l'espace interélectrodes. La constante de cellule est donc peu précise, la conductivité ne peut donc être connue qu'approximativement. De plus, les échanges entre la membrane et une atmosphère ambiante sont difficiles à réaliser. Le plus simple reste donc d'utiliser deux disques conducteurs de même diamètre en vis-à-vis qui servent d'électrodes bloquantes. Différents matériaux sont utilisés : acier<sup>16,62,114,115,230,234,235</sup>, platine<sup>8,9,28,51,58,126,134,230,231,236</sup>, platine platiné<sup>54,230</sup>, or<sup>47,120,121,123,226,234</sup>, palladium<sup>231</sup>, argent<sup>156</sup>, graphite<sup>23,52,122</sup>, des électrodes volumiques pour piles à combustibles<sup>17,52</sup>, etc. Les électrodes massives peuvent être en contact direct avec la membrane. Des électrodes peuvent être déposées sur la membrane, par des procédés habituels (sputtering, évaporation, etc.)<sup>237</sup>, avant de la placer dans la cellule<sup>13,226,238-240</sup>. Dans ce dernier cas du dépôt, l'interface est améliorée mais il y a une perte d'information sur les paramètres géométriques<sup>240</sup>. Dans le cas idéal, le champ électrique est uniforme au centre des deux électrodes mais il y a des perturbations sur les bords. Le calcul montre qu'à une distance des bords égale à celle qui sépare les armatures du condensateur, le champ réel diffère du champ uniforme de moins de 0,01%. Vu les épaisseurs des membranes, les effets de bords ne sont pas négligeables, même pour des électrodes de diamètre important. Il est d'ailleurs possible d'éliminer l'influence des bords avec l'emploi du dispositif dit de «l'anneau de garde». Ce dispositif, simple et connu, que nous n'avons pas utilisé demande à être intégré à une cellule.



Soient A et B, les deux armatures du condensateur. On peut découper dans le plateau A, une couronne en pratiquant une rainure étroite  $r$ ; un couvercle métallique C protège électriquement la surface supérieure de D. On réunit l'anneau EE' à D par un fil conducteur. Les effets de bord sont ainsi inexistantes puisque le champ électrique est uniforme dans la zone centrale. La charge de la face supérieure de D sera toujours nulle (conducteur creux).



Les cellules peuvent être fermées à force constante<sup>28</sup> avec un ressort ou avec une pression importante comme pour l'assemblage d'une EME. Le but est d'essayer d'avoir le meilleur contact possible. Le travail de R. F. Silva<sup>122</sup> va dans ce sens avec un pressage modéré d'un système film de graphite/membrane/film de graphite qui est ensuite placé entre deux collecteurs de graphite.

- Système de mesure

La plupart des études actuelles utilisent des analyseurs en fréquence<sup>8,9,13,14,16,20,23,41,46,47,51-53,62,63,114,115,121,126,224,241</sup>, sur une large gamme de fréquences<sup>242</sup>. Ils permettent de s'affranchir des résistances aux interfaces. De nombreux travaux utilisent encore une seule fréquence<sup>127,236</sup> ou une gamme restreinte de fréquences<sup>4,17,28,54,58,119,122,224,231,234,235,243,244</sup> au risque d'erreurs systématiques sur les valeurs d'impédance. L'amplitude maximale de la perturbation sinusoïdale va généralement de 5 à 500 mV autour d'un potentiel d'équilibre de l'abandon à quelques dizaines de mV et le système doit rester dans son domaine de réponse linéaire.

- Systèmes climatiques

Beaucoup de mesures sur les membranes échangeuses protoniques sont effectuées en plaçant la cellule de mesure dans un bain d'eau thermostaté<sup>14,41,58,63,121,122,134</sup>. Pour contrôler le taux d'humidité, plusieurs systèmes sont proposés. Certains utilisent des humidificateurs et contrôlent l'humidité au niveau de la cellule. D'autres utilisent un courant humide ou humidifié<sup>4,126,156,236,243</sup> ou des mélanges de sels hydratés pour contrôler et/ou dessécher le gaz ou l'air<sup>62,121,224,231</sup> ou la solution utilisée<sup>127</sup>. Ces systèmes doivent être étalonnés ou contrôlés avec des sondes hygrométriques et thermiques<sup>20,52,54,120,126,134,244</sup>.

## II Les cellules de mesures de conductivité

### II<sub>1</sub> Esprit et conception

Notre but était de développer une cellule de mesure de conductivité ionique de membranes échangeuses d'ions. Nous en mesurons la réponse en courant après une sollicitation en tension sinusoïdale par spectroscopie d'impédance électrochimique. La réponse d'une cellule à électrodes bloquantes est connue (cf. partie II<sub>8</sub> des techniques expérimentales). La géométrie utilisée est celle du condensateur plan cylindrique.

- Les surfaces d'électrodes et les porte-électrodes

Les surfaces des électrodes doivent être planes et parfaitement parallèles. Les cellules peuvent accueillir des membranes de 10 µm à quelques millimètres d'épaisseur. Nous avons

opté pour une des deux électrodes circulaires de diamètre légèrement supérieur à l'autre car le centrage, que suppose le modèle du condensateur plan cylindrique idéal, ne pouvait être parfait. Nous avons adopté une surface active de 2 mm de diamètre, ce qui correspond à des résistances supérieures à celles des amenées de courant, typiquement de 10 à 1000  $\Omega$ , pour des conductivités comprises entre  $10^{-1}$  et  $10^{-3}$  S·cm<sup>2</sup>. L'échange avec le milieu climatique ambiant est optimisé pour minimiser les temps d'équilibrage du système. A cet effet, des décrochements sur les porte-électrodes autour des électrodes ont donc été prévus (voir le plan d'ensemble 21033021-7 dans la partie description et les plans détaillés en annexe).

- Les électrodes

Les deux surfaces en vis-à-vis sont planes, conductrices électroniques et bloquantes pour les ions. Nous avons choisi l'or, moins onéreux que le platine et peu sensible à l'oxydation puisque nous travaillons dans sa zone d'immunité<sup>120,245</sup>.

- La connectique

L'électrode en or est solidaire d'un fil d'or relié à une microfiche banane plaquée or. Le tout est moulé dans des gaines thermodurcissables et fixé par de la résine époxy TORR SEAL®.

- La cellule entière

Elle doit supporter des températures de 0°C à 100°C et des humidités relatives de 10% à 98% pour les mesures les plus courantes. Les matériaux et leur agencement autorisent une utilisation dans la plage de température de l'enceinte climatique entre -40°C et 180°C.

## II<sub>2</sub> Elaboration

La précision des mesures de conductivité implique une mesure précise de la résistance de la membrane et une connaissance fine des paramètres géométriques, c'est-à-dire la surface effective des électrodes et la distance interélectrode. Par ailleurs le temps d'équilibrage de la membrane avec l'atmosphère extérieure nécessite un faible volume, c'est-à-dire une distance minimale pour aller au cœur de la membrane. Il faut trouver le meilleur compromis entre ces objectifs et les contraintes de réalisation de la cellule.

Pour avoir une connaissance précise de l'espace inter électrode, nous envisagions un système à force constante avec une mesure en continue. Mais les micromètres de précision, laser ou mécaniques, ne pouvaient supporter les conditions climatiques imposées. Les tambours à cliquet ou à friction de ces derniers n'auraient pas supporté les taux d'humidité élevés. Ce

système, beaucoup plus complexe, devenait aussi très onéreux. Nous avons aussi envisagé, l'adaptation de palmer de précision en cellules de mesures. Nous avons finalement opté pour un espace interélectrode connu et fixé dès le début de la mesure.

La cellule est conçue de façon à pouvoir mesurer l'espace inter électrode une fois la membrane placée entre les électrodes. Nous avons modifié les plans puis le prototype afin de faciliter ces manipulations. La production en série impose des choix de matériaux et de conception. Nous avons réalisé un montage où la membrane a un échange rapide avec le milieu environnant, modulable et d'un coût raisonnable.

### III<sub>3</sub> Description

Nous voulions dans un premier temps réaliser un jeu de 9 cellules. Ce nombre permet d'effectuer des mesures comparatives en mesurant dans les mêmes conditions la résistance de trois échantillons placés dans trois cellules chacun, l'un de ces trois échantillons étant toujours le Nafion®117 afin de proposer des valeurs de conductivités relatives  $\sigma^R_{\text{Nafion}}$ . Les contraintes des projets ont fortement bouleversé cet objectif. Néanmoins, nous appliquons ce protocole avec moins de cellules et donc moins d'échantillons. Les plans mis en annexe 2 sont ceux que nous avons utilisés pour les premières cellules et que nous avons adaptés pour une réalisation au laboratoire.

Une défection au niveau de la fabrication a profondément modifié notre objectif. Nous avons tout de même atteint le parc de cellules décrit dans le tableau E<sub>1</sub>. Les diamètres indiqués sont ceux de l'alésage des porte-électrodes, où sont emboutis les électrodes.

Tableau E<sub>1</sub> : Cellules de conductivité en juin 2004.

Cellule	Diamètre géométrique des électrodes/mm
prototype P	2/2,1
2	2/2,1
3	2/2,1
5	2,1/2,3
6	2/2,1
7	1,4/1,5

Les électrodes du prototype ont été réalisées par emboutissage d'une goutte d'or formée par fusion à l'extrémité d'un fil d'or. Ce prototype a permis d'effectuer de nombreuses mesures et d'affiner l'élaboration des cellules suivantes. Il est encore utilisé. Nous avons réalisé le prototype, les cellules 2, 3 et 7 ainsi que les porte-électrodes de la cellule 6, dans nos ateliers de la SAGEM (Argenteuil), selon les plans fournis (annexe). La cellule 5 et le socle 6 ont été fabriqués au LEPMI. La précision demandée n'a pu être atteinte, d'où les surfaces plus

---

importantes des électrodes de la cellule 5. La cellule 7 a des électrodes de surface plus petite. Elle a été fabriquée pour caractériser les systèmes électrolytiques du projet MicroPAC qui ont des tailles spécifiques mais peut servir à caractériser les membranes habituelles.

Les socles P, 2, 3 et 7 sont en Z15CN16-02 (acier fortement allié à 0,15% de carbone, 16% de chrome, du nickel et un allongement à la rupture de 2%). Les deux autres socles sont réalisés avec de l'acier 316L. Six nouvelles cellules sont en cours de réalisation et utiliseront un socle en aluminium 2017. Les manipulations seront plus faciles, l'usinage plus simple et moins coûteux et nous éviterons les problèmes de corrosion rencontrés. Les désignations des pièces et matériaux sont indiquées dans le tableau E<sub>3</sub> associé au schéma d'ensemble suivant. Les détails sont dans l'annexe 2.

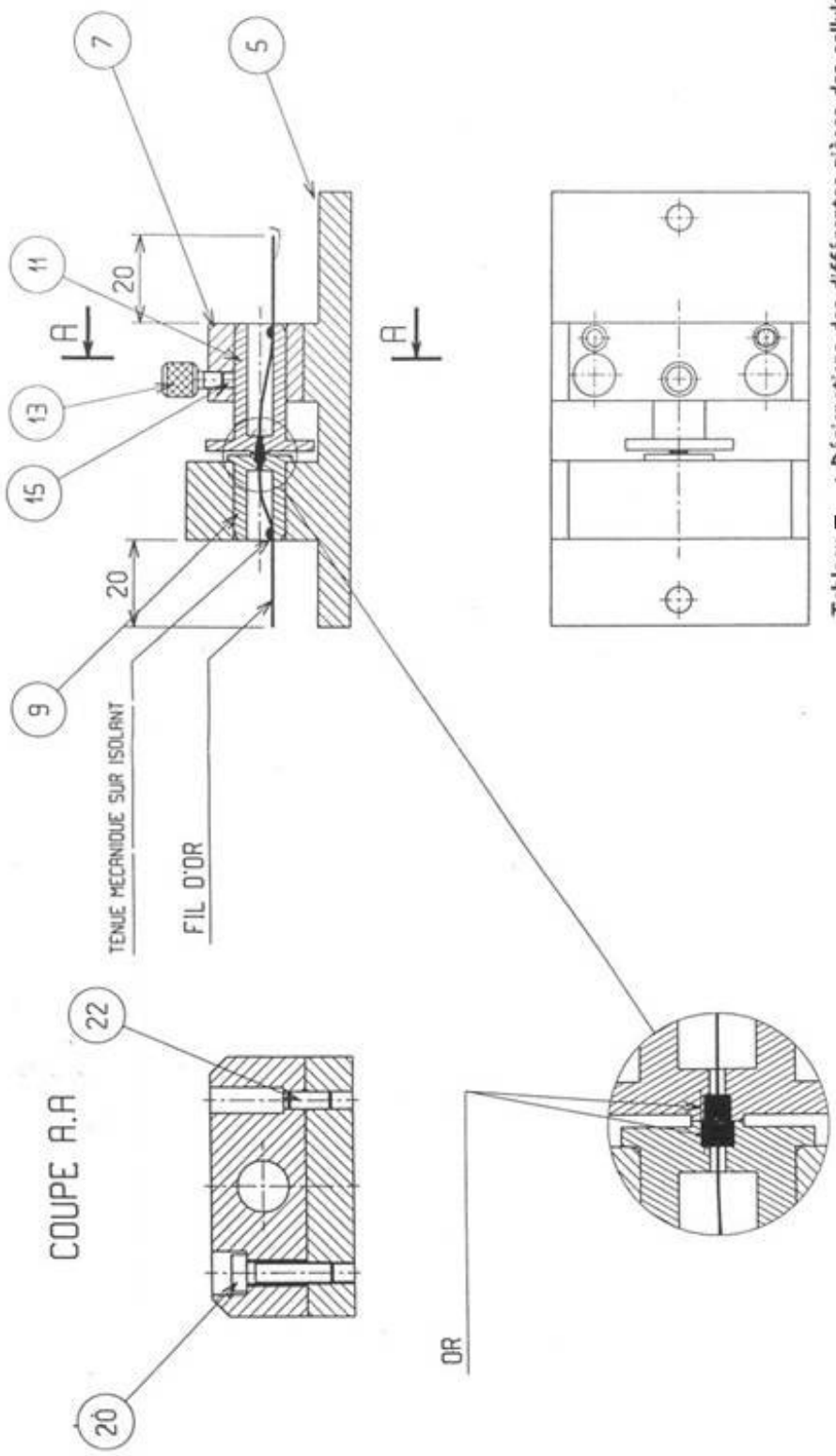


Tableau E<sub>3</sub> : Désignations des différentes pièces des cellules.

Numéro de désignation sur le plan d'ensemble	Désignation
5	Support
7	Support mobile
9	Porte-électrode court
11	Porte-électrode long
13	Vis de blocage
15	Grain de bronze
20	Vis CZX M5
22	Goupille cylindrique (détrompeur)

Le parallélisme des électrodes obtenu est de 1/100. Le système est complètement démontable afin de pouvoir entretenir électrodes et porte-électrodes. Le montage est simple et effectué à l'aide de détrompeurs et pions de positionnement. Un jeu de porte-électrodes est donc indissociable de son socle. Le jeu total, entre les porte-électrodes et le logement alésé dans le socle, est compris entre 0,005 mm et 0,01 mm. L'alésage, de diamètre 12 mm ( $\varnothing 12H7$ ), est effectué une fois les pièces assemblées pour un alignement et un centrage optima.

Rappel :

$\varnothing 12H7$  traduit un alésage  $\begin{pmatrix} \text{maxi} \\ \text{mini} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +0,018 \\ 0 \end{pmatrix}$  par rapport à la cote nominale de 12 mm c'est-à-dire entre 12 et 12,018 mm. Nous avons un jeu  $\begin{pmatrix} \text{maxi} \\ \text{mini} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +0,010 \\ +0,005 \end{pmatrix}$  et un arbre  $\begin{pmatrix} \text{maxi} \\ \text{mini} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +0,008 \\ -0,005 \end{pmatrix}$ . Cette liaison pivot glissant a donc un ajustement avec un très petit jeu, les détrompeurs sont montés avec le même ajustement. Le diamètre de l'arbre, du porte-électrode dans notre cas, a un diamètre compris entre 12,008 et 11,995 mm. Nous sommes proches d'une liaison encastrement selon le vieillissement de l'état de surface, ce qui pose des problèmes d'entretien et de démontage évidents.

Les porte-électrodes sont en Macor qui est une vitrocéramique usinable. Cette dernière supporte très bien les conditions climatiques imposées. Elle présente toutefois une certaine fragilité aux chocs mais qui n'est pas rédhibitoire en utilisation normale. Les électrodes sont en or à 99,99%. Elles ont été fabriquées par Fransor Industrie selon nos plans (annexe 2) et avec les outillages que nous avons fourni. Nous avons sous-traité cette réalisation car le continuum d'or entre l'électrode et le fil d'or et la précision d'usinage sur un objet de cette taille et avec un matériau ductile sont difficiles à réaliser.

La ductilité de l'or permet un polissage simple, entre 3 et 9  $\mu\text{m}$  (Silicon Carbide 1200/4000), après l'emboutissage des électrodes afin d'obtenir une surface de planéité suffisante. En passant à des tailles submicroniques, les mesures ne sont plus modifiées. Nous avons, à cette occasion, fabriqué des guides de polissage en téflon afin d'effectuer des polissages semi manuels. La qualité du polissage est vérifiée avec un microscope binoculaire Olympus SZX9. La vis de blocage en bronze (n°20 sur le plan) permet, en écrasant un cylindre de bronze sur le long porte-électrode en céramique, d'immobiliser le système.

Pour la mesure de l'espace fixe inter électrode, la cellule a été élaborée en conséquence. Nous avons modifié la touche d'un palmer micrométrique Mitutoyo afin de minimiser les portes à faux et donc les erreurs de mesures. La nouvelle touche que nous avons conçue est représentée dans la figure E<sub>3</sub>.

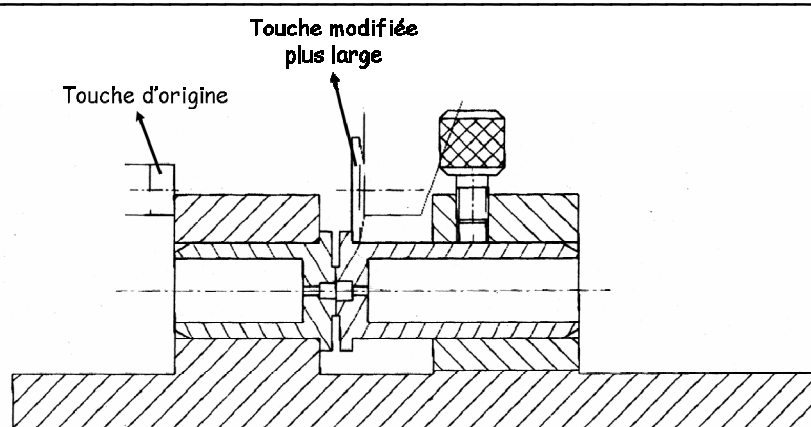


Figure E<sub>3</sub> : Schéma d'une cellule avec le palmer et notre touche démontable en appui sur le grand porte-électrode.

L'erreur, sur l'épaisseur de la membrane ou l'espace interélectrode, est de  $10\ \mu\text{m}$  mais il est souhaitable de connaître la valeur la plus précise à laquelle nous appliquons cette erreur accidentelle. Ce système peut fonctionner à force constante et le schéma de principe en est représenté ci-dessous.

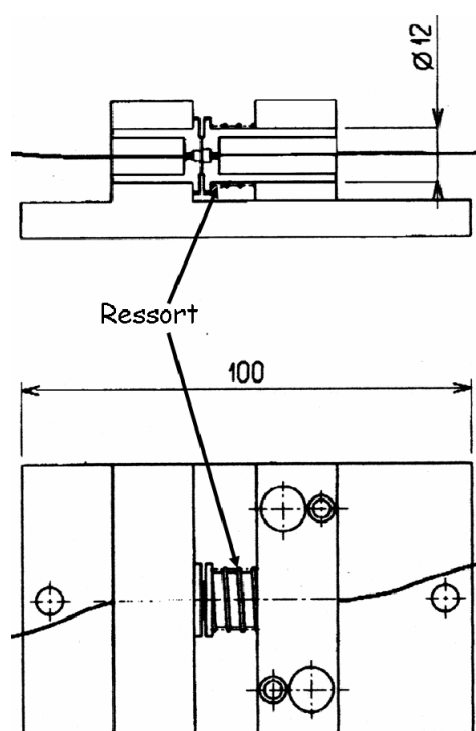


Figure E<sub>4</sub> : Schéma d'une cellule travaillant à force constante à l'aide d'un ressort.

Nous utilisons un ou plusieurs ressorts permettant d'ajuster la force exercée. Les incertitudes de mesure de l'espace inter électrodes, à force constante, viennent autant des différences de gonflement de la membrane que de la dilatation du ressort au cours des essais. De plus, ces ressorts sont extérieurs à la ligne de conduction électrique. Ils ne modifient

donc pas la réponse en spectroscopie d'impédance. Nous avons aussi la possibilité de travailler avec la cellule en position verticale. Dans ce cas, une tige appuie sur le long porte-électrode mobile et la pression interélectrode est facilement modulée par ajout de poids. Ce système permet de travailler, facilement et finement, dans une gamme de pressions plus importantes qu'avec les ressorts.

### III Utilisation du système de mesure et précision

#### III<sub>1</sub> Description du système complet de mesure

Les cellules ont été réalisées afin de les placer dans un milieu climatique stable et contrôlable. La figure E<sub>5</sub> représente une vue synoptique de l'ensemble du dispositif expérimental.

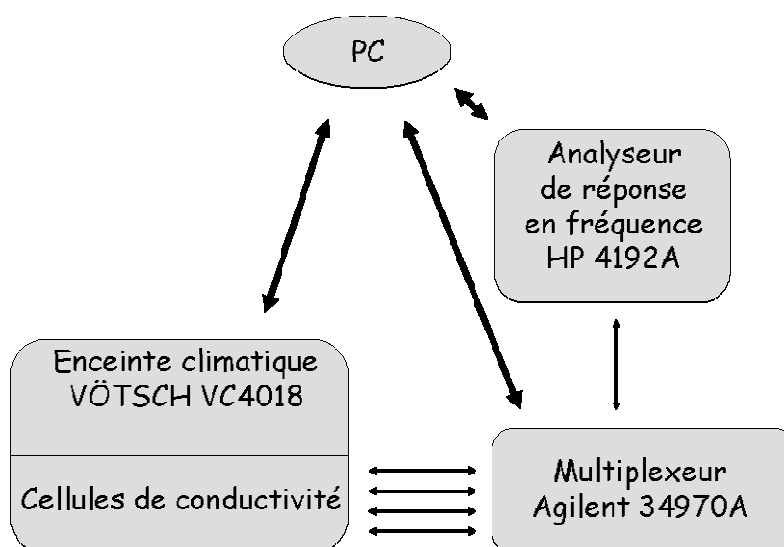


Figure E<sub>5</sub> : Vue synoptique du système de mesure.

Les cellules de conductivité sont placées dans une enceinte climatique VC 4018 (VÖTSCH). Cette enceinte permet de travailler dans une gamme de température de -40°C à 180°C et dans une plage d'humidité relative de 10 à 98%. La variation de la température dans le temps est inférieure à  $\pm 0,3^\circ\text{C}$  et la précision de l'humidité relative inférieure à  $\pm 3,0\%$ . L'enceinte peut être pilotée directement ou à l'aide du logiciel SIMPATI qui permet aussi de programmer une suite de conditions climatiques.

Nous utilisons un analyseur d'impédance HP 4192A LF couplé avec un multiplexeur Agilent 34970A Switch Unit équipé d'une carte 34901A 20 Channel Multiplexer. Les fréquences utilisées sont comprises entre 5 Hz et 13 MHz. Un logiciel, que nous avons réalisé à cette occasion en Visual Basic, permet de programmer l'acquisition de spectres d'impédance sur les



différentes cellules. Il est aussi possible de travailler directement sans l'intermédiaire du multiplexeur.

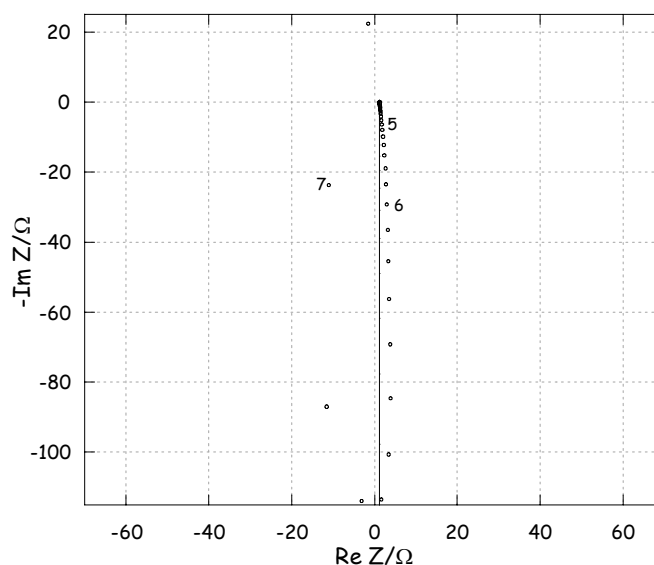
Les cartes du multiplexeur sont connectées à un bornier de fiches BNC mâles. Des câbles blindés de longueur minimale relient ce bornier aux cellules de conductivité. Les câbles sont terminés d'un côté par une microfiche banane plaquée or femelle et de l'autre côté par une fiche BNC femelle.

Nous avons ainsi un système totalement automatisé permettant de réaliser simultanément un programme pour l'enceinte climatique et un programme d'acquisition de spectres d'impédance. L'acquisition de spectres, sur l'ensemble des cellules utilisées, a lieu après la stabilisation en un point de fonctionnement climatique (Température, %HR). Une diminution isotherme du taux d'humidité de 10 en 10% par exemple nécessite un temps de stabilisation total du système pouvant atteindre plusieurs jours.

### III<sub>2</sub> Traitement des spectres d'impédance

Nous pouvons acquérir les spectres d'impédance d'une cellule directement ou en passant par le multiplexeur. Pour une membrane de résistance inférieure à 100  $\Omega$ , la partie résistive due au système (électrodes, fils, multiplexeur, analyseur, etc.) peut atteindre de 1 à 10% de la résistance de la membrane étudiée. Pour cette raison, nous corrigeons tous les spectres de l'impédance due au système et à la cellule.

En direct (sans multiplexeur), le spectre à blanc, en court circuit, est modélisé par un circuit électrique composé d'une inductance en série avec une résistance. Mais nous n'utilisons que très peu le système en direct. Les spectres à blanc obtenus en passant par le multiplexeur ont l'allure du spectre de la figure E<sub>6</sub>.



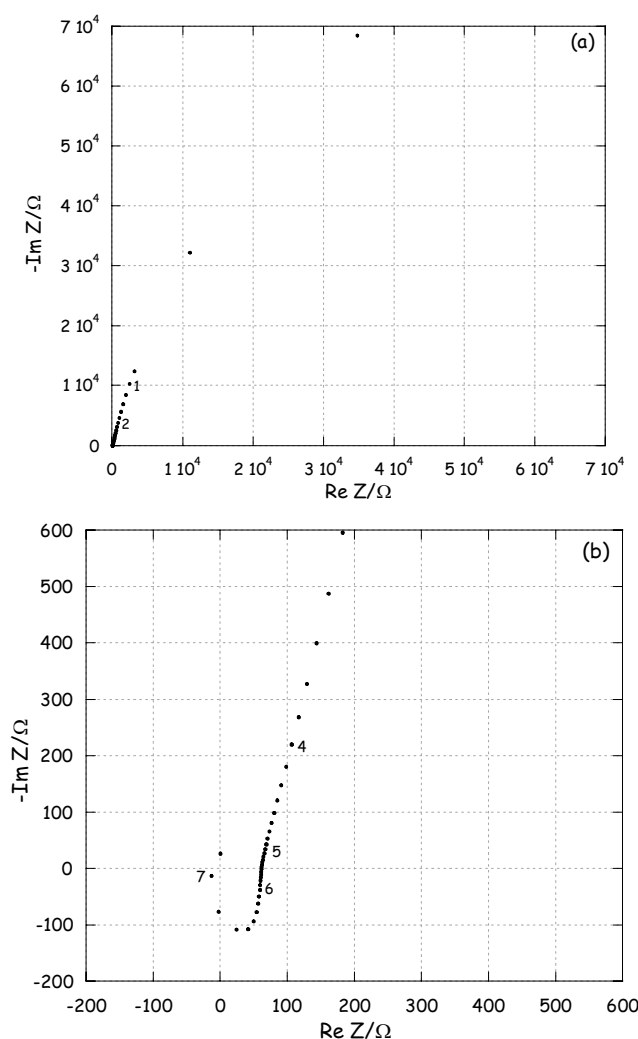
**Figure E<sub>6</sub> : Spectre d'impédance à blanc de la cellule 2 en passant par tout le système d'acquisition automatique, paramétré en logarithme décimal de la fréquence. Le graphique représentatif de l'impédance du modèle est en trait continu.**

Ces spectres ont été modélisés avec le même circuit équivalent que celui défini précédemment pour une mesure en direct. Pour l'identification paramétrique dans le plan complexe avec le logiciel Zview, les cinq premiers points ne sont pas pris en compte, c'est-à-dire de 13 à 5 MHz. Cette partie est essentiellement due à la réponse du multiplexeur par comparaison avec les spectres réalisés en direct sur les cellules.

**Tableau E<sub>3</sub> : Valeurs du circuit équivalent (résistance/inductance en série) des différentes cellules en court-circuit et du système environnant.**

Cellule	Résistance/ $\Omega$	Inductance/ $\mu\text{H}$
Prototype	1,27	5,0
2	1,28	4,9
3	1,71	2,8
5	1,24	5,1
6	1,23	4,9
7	1,23	4,7

Pour la plupart des systèmes étudiés dans les conditions climatiques de fonctionnement d'une pile à combustible, nous obtenons des spectres tels que celui représenté en figure E<sub>7</sub>.



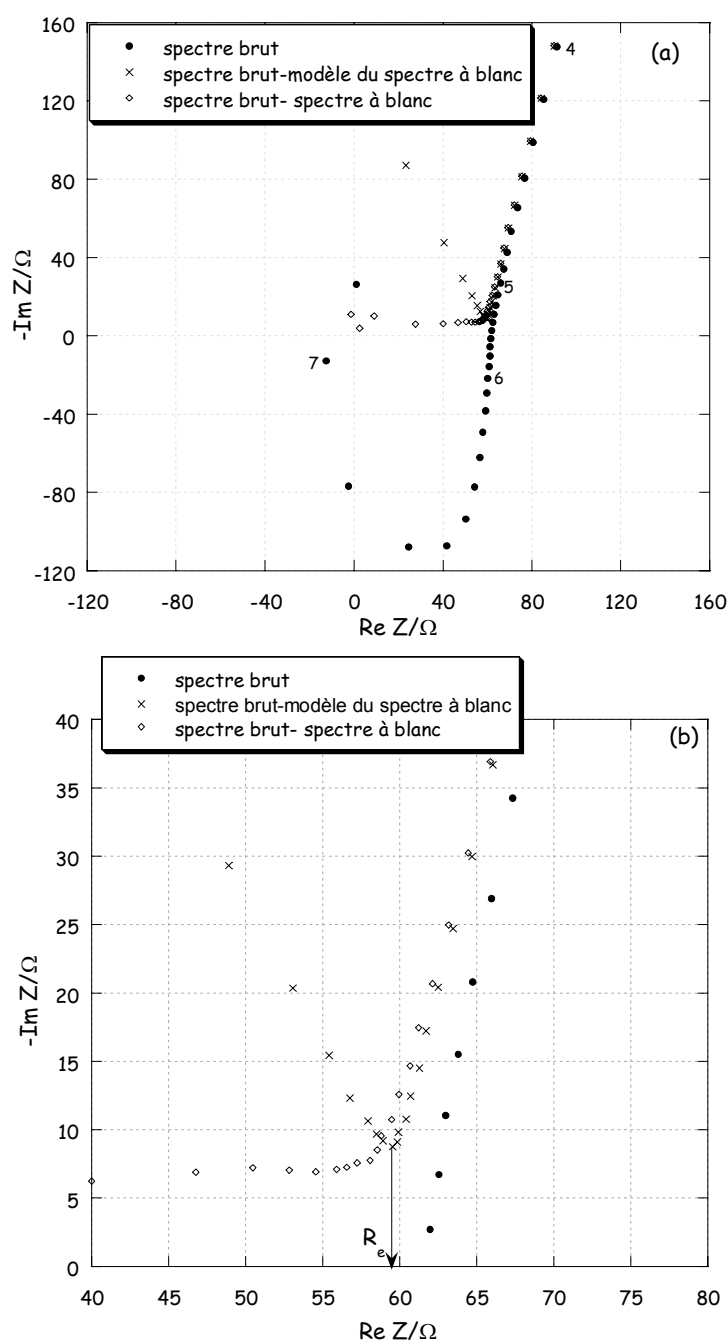
**Figures E<sub>7</sub> : Spectre d'impédance brut du Nafion®117 au point (20°C, 100%HR dans l'eau) avec le système complet de mesure, sur toute la gamme de fréquence utilisée (a) et réduit aux hautes fréquences (b), paramétré en logarithme décimal de la fréquence.**

Pour des membranes moins conductrices (taux d'humidité moins élevé, conductivité intrinsèque  $< 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , etc.), nous obtenons des spectres proches du cas simple décrit dans les techniques expérimentales (partie II<sub>8</sub>). Mais quelque soit le système étudié, la partie basse fréquence ( $< 100 \text{ mHz}$ ), de nos spectres présente le début d'un demi-cercle caractérisant l'impédance interfaciale entre la membrane et les électrodes. En assimilant cette impédance à une capacité et une résistance en parallèle, la capacité représentative de ce demi-cercle ( $C_i \equiv \mu\text{F}$ ) est 100 à 1000 fois supérieures à celle du demi-cercle caractérisant l'électrolyte ( $C_e \equiv \text{pF}$ ).

Nous parlons ici de façon générale du spectre obtenu avec un système à électrodes bloquantes et un électrolyte. La localisation de la résistance de la membrane (ou bulk) est rare-

ment discutée. Des travaux ont interprété les spectres obtenus pour les liquides<sup>232,242</sup> et les solides<sup>246</sup>. Les polyélectrolytes ont souvent été traités comme un cas intermédiaire. Au vu de leurs conductivités élevées, les spectres ne présentent donc pas toujours, comme pour les liquides assez conducteurs, un demi-cercle dit «caractéristique» de la membrane, mais la réponse liée à la membrane se réduit à quelques points. Un début de demi-cercle décentré par rapport à l'axe des réels lié à l'hétérogénéité de la membrane, comme dans les solides<sup>246</sup>, peut également être observé. Ce dernier phénomène est souvent visible pour les membranes composites. Dans la plupart des cas, le spectre est utilisé brut en prenant l'intersection avec l'axe des réels. Dans le cas d'une résistance importante (conductivité faible, petite surface d'électrode, etc.), l'erreur peut être faible<sup>234,241,243</sup>. Mais le fait de négliger de façon systématique les autres contributions, du système étudié, à l'impédance haute fréquence, telles que les hétérogénéités, la cellule, les fils, le système de mesure, etc., peut aussi amener à des valeurs erronées. Certains auteurs soustraient seulement à déphasage nul, c'est-à-dire sur l'axe des réels dans le plan de Nyquist des électrochimistes, l'impédance du système à l'impédance totale<sup>122</sup>.

Les spectres de la figure E<sub>8</sub> montrent les résultats des corrections, en fonction de la fréquence, sur le spectre brut obtenu avec le Nafion®117 à (20°C, 100%HR dans l'eau). Le spectre final est obtenu en soustrayant pour chaque fréquence de mesure le spectre à blanc au spectre brut.



Figures E<sub>8</sub> : Spectre d'impédance brut du Nafion® 117 au point (20°C, 100%HR dans l'eau), en soustrayant le modèle du spectre à blanc ou le spectre à blanc, aux hautes fréquences (a) et réduit aux fréquences intéressants la détermination de la résistance de l'électrolyte (b), paramétré en logarithme décimal de la fréquence.

Sur le spectre brut corrigé du modèle du spectre à blanc, nous prenons la résistance de l'électrolyte au minimum de la partie imaginaire dans le plan de Nyquist des électrochimistes. Ces résultats montrent que l'erreur sur la résistance d'électrolyte ne dépasse pas 1% entre

une correction par notre modèle du spectre à blanc et par le spectre à blanc directement. Cette erreur est faible par rapport aux erreurs liées aux paramètres géométriques. De plus, sans augmenter l'erreur sur nos mesures, l'utilisation de la correction par le modèle du spectre à blanc permet de localiser plus facilement la résistance de l'électrolyte. Les points créés à haute fréquence, par la soustraction du modèle, n'introduisent donc pas d'erreurs systématiques dans la localisation de la valeur de la résistance.

En milieu liquide et solide, ces spectres sont souvent modélisés par des modèles qui couvrent la quasi-totalité du domaine d'étude en fréquence. Ils permettent de remonter à la résistance de l'électrolyte, aux fréquences de coupures et tous autres paramètres liés aux modèles d'impédance utilisés. Dans notre cas, la recherche de modèles nous a amené à introduire des condensateurs à phase constante mais aussi, à basse fréquence, des impédances liées au transport de matière, à des phénomènes de diffusion semi-infinie ou infinie. La présence de ces phénomènes peut s'expliquer par l'importance du taux d'humidité dans la membrane et surtout par l'eau présente à l'interface. Les condensateurs à phase constante sont utilisés lorsque les demi-cercles sont décentrés, observation caractéristique de la perturbation de la relaxation des espèces de l'électrolyte telles que les dipôles dans les polymères, les paires d'ions ou les agrégats d'ions. Ces modèles diffèrent selon le taux d'humidité et le mécanisme de conduction mis en jeu à un taux d'humidité donné. Il est difficile de trouver des modèles généraux pour chaque domaine de conditions climatiques et chaque type de membrane. Le traitement des résultats devenait trop complexe et surtout sa fiabilité n'était pas assurée. Nous avons donc préféré par la suite traiter les spectres corrigés, un par un. En règle générale, pour les conductivités importantes ( $\sigma > 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), le minimum de la partie imaginaire en diagramme de Nyquist des électrochimistes est bien défini. Pour les cas plus délicats où ce minimum n'est pas très bien défini, l'erreur sur la résistance reste inférieure à celle qui résulte de l'incertitude sur les paramètres géométriques.

### III<sub>3</sub> Paramètres géométriques

Les cellules ont été conçues afin de connaître le plus précisément possible leurs paramètres géométriques et de minimiser ainsi les erreurs systématiques sur la conductivité.

- L'espace interélectrode

La précision ou l'erreur sur l'épaisseur de la membrane est rarement discutée. Des auteurs utilisent des systèmes de mesures très précis à  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ <sup>28</sup> mais ne discutent pas de l'erreur effectivement faite sur la mesure. Finalement l'incertitude absolue de l'appareil de mesure est souvent confondue, à tort, avec l'incertitude relative de la grandeur à mesurer.

Les micromètres à  $\pm 1$  ou  $2\text{ }\mu\text{m}$ <sup>39</sup> sont raisonnables dans le sens où ils donnent une précision plus importante que l'incertitude.

Pour choisir l'espace interélectrode que nous utilisons au final dans le calcul de la conductivité, nous mesurons directement l'épaisseur du film avant et après démontage. Avant le montage, nous vérifions l'absence d'eau sur la surface de la membrane. Pour la mesure avec le micromètre, le contact se fait bien sûr au débrayage et à vitesse lente. Il faut être le plus près possible de l'état de contrainte existant dans la cellule. En général, une dizaine de mesures suffit. La partie de la surface de la membrane ayant servi à la mesure de l'épaisseur doit se trouver en vis-à-vis des électrodes. Nous effectuons aussi la mesure de l'épaisseur de la membrane par différence sur la cellule, avant d'introduire la cellule dans l'enceinte climatique et après la série de mesure. Ces mesures sont effectuées jusqu'à quelques dizaines de fois selon l'habitude et l'épaisseur de la membrane<sup>120</sup>. Avec ces 4 mesures, nous avons une erreur accidentelle d'au plus 10% sur la distance interélectrode utilisée pour les espaces de plus de  $150\text{ }\mu\text{m}$ . Pour les films plus fins, surtout en dessous  $100\text{ }\mu\text{m}$ , l'erreur peut vite atteindre 20 à 50%.

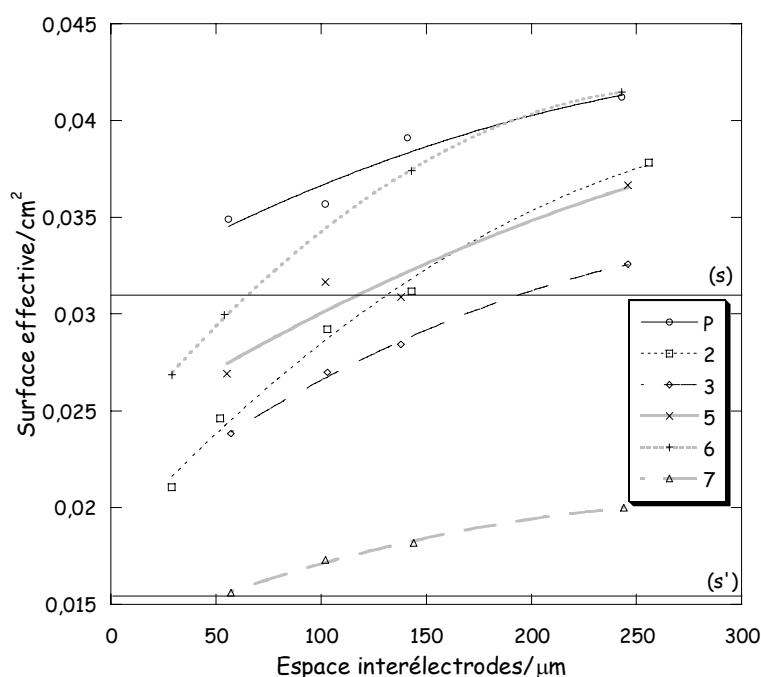
- Les surfaces effectives

Le montage manuel utilise de préférence une membrane peu gonflée d'eau. La pression initiale n'est pas assez importante pour influencer la conductivité. L'augmentation ultérieure du taux d'humidité dans le milieu climatique permet d'améliorer les contacts membrane/électrode. La surface effective d'électrode, ainsi que l'espace interélectrode, reste inchangée durant toute une série de mesures.

L'alésage des portes électrodes ainsi que la fabrication des électrodes ont été réalisés de façon à connaître le plus précisément possible la surface des électrodes et, par notre protocole opératoire, la surface participant réellement à la mesure. Les différentes fabrications ont conduit à plusieurs surfaces. De plus les effets de bord sont rarement évoqués mais notre espace interélectrodes, de 10 à  $200\text{ }\mu\text{m}$  en général, représente environ 10% du rayon de la surface d'électrode. Des expériences effectuées avec du Nafion®117 et 112, différents que par leur épaisseur respectivement 7 et 2 milli-inches, n'ont pas permis d'avoir le rapport théorique des résistances de 2/7. Des explications liées aux membranes peuvent être avancées, mais les mêmes constatations sont faites avec des électrolytes liquides. Deux principales hypothèses peuvent expliquer ces observations : les effets de bord et le fait que, soustraire au spectre brut le spectre à blanc, n'élimine pas exactement les contributions, non liées à l'électrolyte, de l'impédance totale.

Nous pouvons émettre des doutes sur le caractère négligeable des effets de bord. Dans ce but, nous avons donc créé des «abaques» des surfaces effectives ou rayons moyens effectifs des électrodes en fonction de l'espace interélectrode. Les espaces interélectrodes sont fixés à l'aide de films denses de polymères commerciaux (PP, PE, etc.) dont nous mesurons l'épaisseur. Nous suivons le même protocole que pour évaluer l'espace inter électrode vu plus haut. Les membranes sont ôtées et les cellules sont immergées dans une solution de KCl calibrée à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La conductivité de cet électrolyte à  $20^\circ\text{C}$  est de  $11,67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Elle est de l'ordre de celle des membranes que nous étudions. Les surfaces sont toujours placées en vis-à-vis dans la même position.

Puisque que  $\sigma = \rho \cdot \frac{e}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{e}{S}$  où  $\sigma$ , la conductivité est connue,  $R$ , la résistance et  $e$ , l'espace interélectrode, sont mesurés. La surface effective et le rayon moyen déduit sont ainsi calculés et représentés en fonction de l'espace interélectrode dans les figures E<sub>9</sub> et E<sub>10</sub>.



**Figure E<sub>9</sub> :** Surface effective des cellules de mesure en fonction de l'espace interélectrode.  $s$  et  $s'$  sont les surfaces géométriques pour des disques de diamètre, respectivement, 2 et 1,4 (cellule 7) mm.

Les surfaces effectives augmentent avec l'espace interélectrode. Cette évolution est en accord avec l'augmentation du rayon du faisceau de lignes de champ. Les surfaces effectives mesurées des cellules sont en accord avec celles attendues. Si les surfaces au contact sont celles obtenues par extrapolation, elles sont faibles, de l'ordre de 20 à 40% inférieures

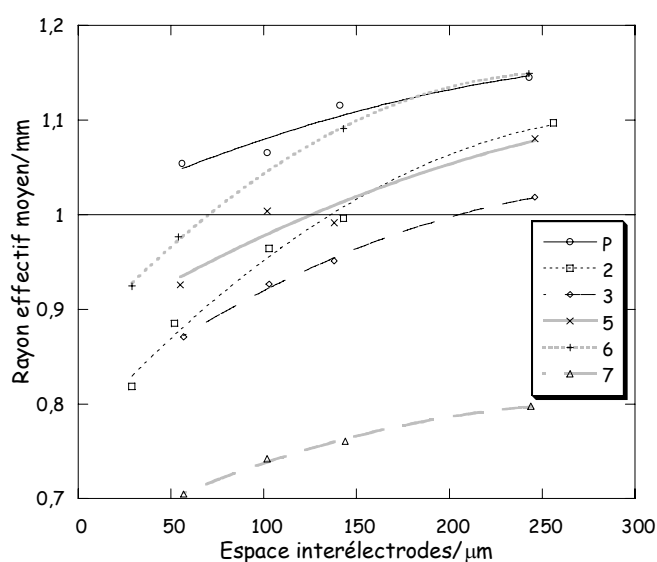


à celles attendues pour les cellules réalisées avec les meilleures précisions (cellules 2, 3, 5 et 7).

**Tableau E<sub>4</sub> : Surface effective (S) des cellules de mesure en fonction de l'espace inter électrode(e).**

Cellule	$S/\text{cm}^2=f(e/\mu\text{m})$ Régression linéaire entre 100 et 250 $\mu\text{m}$	$S/\text{cm}^2=f(e/\mu\text{m})$ entre 0 et 300 $\mu\text{m}$
Prototype	$0,033+3,5\cdot 10^{-5}\cdot e$	$0,031+6\cdot 10^{-5}\cdot e-0,8\cdot 10^{-7}\cdot e^2$
2	$0,021+7\cdot 10^{-5}\cdot e$	$0,018+11,8\cdot 10^{-5}\cdot e-1,7\cdot 10^{-7}\cdot e^2$
3	$0,022+4,5\cdot 10^{-5}\cdot e$	$0,020+8\cdot 10^{-5}\cdot e-1,1\cdot 10^{-7}\cdot e^2$
5	$0,025+4,7\cdot 10^{-5}\cdot e$	$0,024+6\cdot 10^{-5}\cdot e-0,7\cdot 10^{-7}\cdot e^2$
6	$0,026+6,8\cdot 10^{-5}\cdot e$	$0,023+13,4\cdot 10^{-5}\cdot e-2,4\cdot 10^{-7}\cdot e^2$
7	$0,015+2,2\cdot 10^{-5}\cdot e$	$0,013+4,4\cdot 10^{-5}\cdot e-0,7\cdot 10^{-7}\cdot e^2$

Nous travaillons essentiellement sur des membranes d'épaisseur comprise entre 100 et 250  $\mu\text{m}$ . Les régressions linéaires (Tableau E<sub>4</sub>) sont obtenues avec une très faible erreur dans ce domaine d'épaisseurs et nous les utilisons pour plus de commodité par la suite. Pour des épaisseurs extérieures à ce domaine, l'identification paramétrique avec un polynôme du second degré est préférable. Pour des épaisseurs supérieures à 300  $\mu\text{m}$ , nous n'avons pas de données expérimentales permettant d'estimer la surface effective.



**Figure E<sub>10</sub> : Rayon moyen effectif des surfaces effectives des cellules de mesure en fonction de l'espace interélectrode.**

Le rayon moyen effectif est le rayon du disque dont la surface serait la surface effective. Le rayon géométrique de la partie active théorique des électrodes de la cellule 7 est de 0,7 mm et 1 mm pour les autres. Nous avons effectué des identifications paramétriques à deux niveaux (Tableau E<sub>5</sub>) pour les mêmes raisons que précédemment.

**Tableau E<sub>5</sub> : Rayons moyens des surfaces actives des cellules de mesure en fonction de l'espace interélectrode.**

Cellule	Rayon moyen/mm=f(e/μm) Régression linéaire entre 100 et 250 μm	Rayon moyen/mm=f(e/μm) entre 0 et 300 μm
Prototype	$1,03+3\cdot 10^{-4}\cdot e$	$1,02+9\cdot 10^{-4}\cdot e-1,3\cdot 10^{-6}\cdot e^2$
2	$0,82+11,6\cdot 10^{-4}\cdot e$	$0,77+21,7\cdot 10^{-4}\cdot e-3,5\cdot 10^{-6}\cdot e^2$
3	$0,84+7,5\cdot 10^{-4}\cdot e$	$0,80+14,5\cdot 10^{-4}\cdot e-2,3\cdot 10^{-6}\cdot e^2$
5	$0,9+7,4\cdot 10^{-4}\cdot e$	$0,87+12\cdot 10^{-4}\cdot e-1,5\cdot 10^{-6}\cdot e^2$
6	$0,91+10,3\cdot 10^{-4}\cdot e$	$0,87+21,7\cdot 10^{-4}\cdot e-4,2\cdot 10^{-6}\cdot e^2$
7	$0,69+4,7\cdot 10^{-4}\cdot e$	$0,65+9,9\cdot 10^{-4}\cdot e-1,7\cdot 10^{-6}\cdot e^2$

L'exploitation des ces courbes ne rend pas totalement caduques les efforts faits sur la précision lors de l'élaboration des cellules. Car même si les électrodes sont toujours mises en vis-à-vis dans la même position, un jeu dans l'ajustage ne rendrait pas reproductible le blocage du système.

### III<sub>4</sub> Fonctionnement global du système

Les causes d'erreurs liées à des modifications de la membrane durant une campagne de mesures sont nombreuses. Les dimensions changent avec la température et surtout les gonflements ou contractions durant l'hydratation ou la déshydratation de la membrane. Les contacts membrane/électrodes peuvent se détériorer et les surfaces actives changer durant les mesures.

- Temps de stabilisation global

Avec l'enceinte climatique dont nous disposons, la plage d'hygrométrie explorée est celle présentée dans la figure E<sub>11</sub> par la surface grisée et limitée en gras.

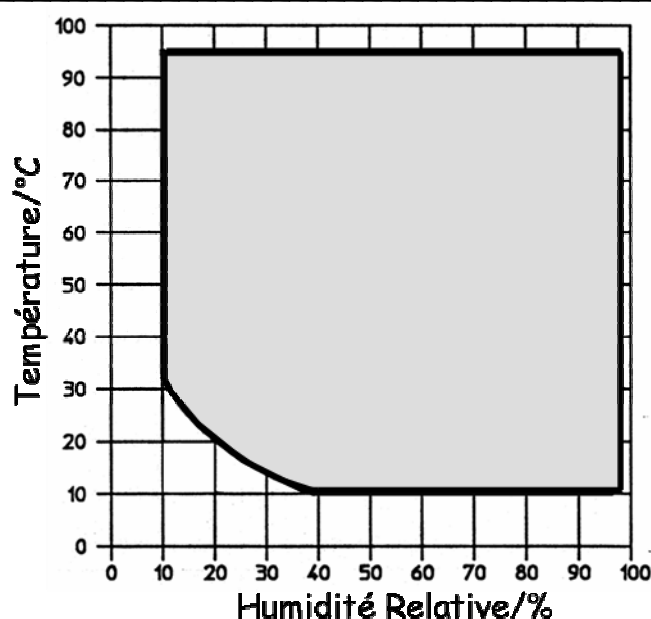


Figure E<sub>11</sub> : Plage hygrométrique (en gras).

Nous travaillons essentiellement avec des pas de 10°C en température et de 10% en humidité relative. Le temps de stabilisation de l'enceinte à un nouveau point de fonctionnement, lors d'un changement de consigne, est plus rapide que le temps nécessaire à l'équilibre de la membrane. L'enceinte se stabilise en environ 5 à 10 min par décade de température ou d'humidité relative à vide. Les disques qui serrent les membranes font 4 mm de diamètre, la distance entre l'extérieur et le cœur de la membrane est donc comprise entre 2 et 3 mm. Le coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion, dans une large gamme d'humidités, est compris entre  $10^{-10}$  et  $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le temps de mise en équilibre de la membrane est donc estimé, théoriquement, entre 1 et 9 h ( $D \cdot t / l^2 \approx 1$ ) auquel il faut ajouter le temps de stabilisation de l'enceinte. Des auteurs obtiennent des temps de stabilisation, à moins de 5% de la résistance au bout de 1 h 30 à 2 h minimum<sup>121</sup>. Ces temps, bien que courts, sont raisonnables vu le niveau de stabilisation de la valeur de la résistance. Un temps de stabilisation n'a bien sûr un sens que si il est associé à une erreur.

La littérature mentionne des phénomènes d'hystérésis lors de cycles en humidité<sup>33,71,243</sup>. Pour expliquer ce comportement, il semble raisonnable de penser que les cycles en humidité sont décrits trop rapidement. Lors de la déshydratation, entre 100 et 40%HR, la membrane rend l'eau bien plus lentement qu'elle ne l'a absorbée lors de l'hydratation<sup>33</sup> et a donc une conductivité plus élevée<sup>71,243</sup>. Pour le Nafion®117, nous avons observé des temps de stabilisation de 4 jours, pour atteindre une dérive de la résistance comprise entre 5 et 1‰/h, en passant de (20°C, 80%HR) à (20°C, 70%HR) par exemple. Il semble donc raisonnable de laisser deux jours entre chaque décade d'humidité relative lors de l'humidification et 4 j lors d'une

déshumidification. Dans la littérature, l'obtention d'une résistance stable est également donnée pour 3 j de stabilisation<sup>4,134</sup>.

Pour nos études, nous avons choisi un temps de 2 j pour les sauts de 10%HR lors de l'humidification et de 12 h pour les sauts de 10°C. Ces temps sont raisonnables car nous parlons des faibles taux d'humidité et qu'une erreur inférieure à 1% sur la stabilité de la résistance est suffisante.

- Incertitude sur les conductivités

La littérature livre des incertitudes relatives de 4 à 10%<sup>17,47,62,247</sup>. De telles incertitudes relatives sur quelques valeurs montrent seulement la dispersion de résultats dans des conditions données. Ces incertitudes sont typiques de systèmes hors équilibre et ne prennent pas en compte les erreurs systématiques. Nous avons donc calculé l'erreur effectuée sur les mesures de conductivité de façon indirecte. Nous avons :

$$\sigma = \frac{e}{R \cdot S}$$

avec  $\sigma$ , la conductivité,  $e$ , la distance interélectrode,  $S$ , la surface active et  $R$ , la résistance de la membrane. Nous en déduisons la relation suivante entre les incertitudes relatives, à partir des dérivées logarithmiques :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta S}{S}$$

puisque les erreurs sont a priori indépendantes. L'incertitude relative sur  $e$  est de 10% pour des épaisseurs supérieures ou égales à 100  $\mu\text{m}$ , entre 10 et 50% sinon. L'incertitude absolue sur la surface,  $\Delta S$ , qui est liée à la méthode que nous utilisons, est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta R_{\text{KCl}}}{R_{\text{KCl}}} + \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta \sigma_{\text{KCl}}}{\sigma_{\text{KCl}}} \approx \frac{\Delta R_{\text{KCl}}}{R_{\text{KCl}}} + \frac{\Delta e}{e}$$

donc

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta R_{\text{KCl}}}{R_{\text{KCl}}} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{2\Delta e}{e} \approx \frac{2\Delta e}{e} + \frac{\Delta R}{R}$$

L'incertitude relative sur la conductivité de la solution de KCl utilisée est négligeable. Celle sur la résistance de l'électrolyte liquide  $R_{\text{KCl}}$  est comprise entre 1 et 2% et celle sur  $R$  est comprise entre 1 et 10%. Nous avons donc une incertitude sur la conductivité comprise entre 20 et 30%.

La principale difficulté de ces mesures est finalement de connaître l'erreur dans la détermination de la résistance par spectroscopie d'impédance. Nous n'avons pas toujours calculé l'erreur sur chaque paramètre mais il est raisonnable d'estimer une erreur totale de 30% pour la majorité des mesures de conductivité avec des épaisseurs supérieures à 100  $\mu\text{m}$ . Les comparaisons de nos résultats avec ceux de la littérature sur le Nafion<sup>®</sup>117 fait apparaître des écarts extrêmes supérieurs à 600% et un écart moyen de l'ordre de 100% autour des valeurs moyennes. L'incertitude de 30% sur la mesure doit donc être appréciée en fonction de l'état de l'art.

## IV Résultats

### IV<sub>1</sub> Généralités

Nous présentons des mesures de conductivités représentées sur le domaine climatique autorisé par l'enceinte climatique (Figure E<sub>12</sub>). Nous rapportons ces mesures sous forme d'isothermes et de graphiques à humidité relative constante. Ces représentations sont les plus propices aux comparaisons et discussions. La figure E<sub>12</sub> représente le chemin climatique suivi lors de l'acquisition. En partant des faibles taux d'humidité, nous nous assurons, du moins dès les taux d'humidité supérieurs, que les contacts électrode/membrane sont optima.

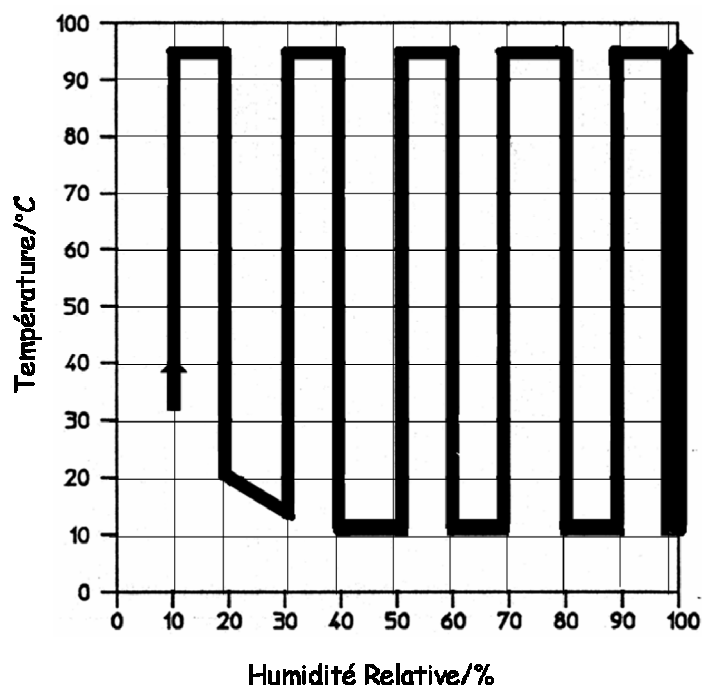


Figure E<sub>12</sub> : Chemin climatique (en gras).

Entre chaque saut de 10°C, le système se stabilise durant 12 h et entre chaque saut de 10%HR, 48 h. Les temps de stabilisation pour les sauts particuliers, de coordonnées (T, %HR),

(20, 20) à (15, 30), de (15, 30) à (20, 30), de (10, 98) à (10, 100/eau), sont les mêmes. Les points à 100%HR sont obtenus dans l'eau. Nous avons comparé dans les mêmes conditions plusieurs membranes de Nafion®117 avec celles de polysulfones sulfonées.

## IV<sub>2</sub> Mesures de conductivités du Nafion®117

Les membranes de Nafion®117 utilisées pour cette nappe ont subi le prétraitement classique, soit 2 h dans l'acide nitrique à 3 mol·L<sup>-1</sup> et une semaine d'extraction à l'eau (soxhlet) pour éliminer toutes traces d'acide nitrique dans la membrane. La membrane a ensuite été conservée un an dans l'eau distillée. Nous avons représenté les mesures de conductivités obtenues (Figures E<sub>13</sub> et E<sub>14</sub>) et un exemple de nappe de conductivités sur le domaine d'étude (Figure E<sub>15</sub>).

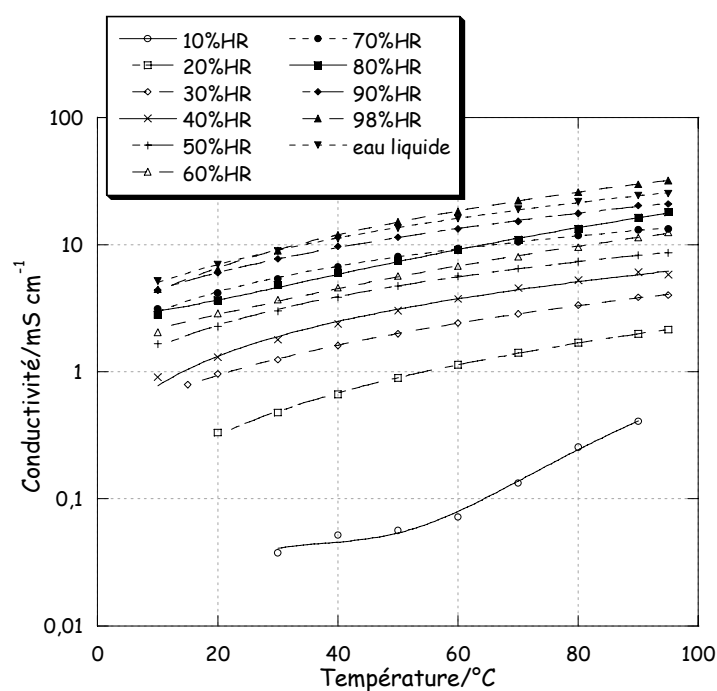


Figure E<sub>13</sub> : Conductivités du Nafion®117 en fonction de la température à humidité relative constante.

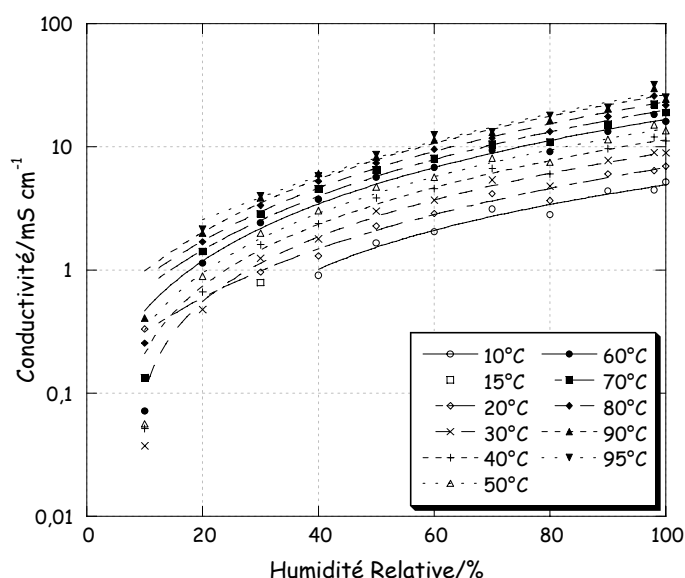


Figure E<sub>14</sub> : Isothermes de conductivités du Nafion®117 en fonction de l'humidité relative.

La conductivité maximale est de  $32 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à ( $95^\circ\text{C}$ ,  $98\%\text{HR}$ ). Compte tenu de la précision,  $22 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1} < \sigma_{\text{max}} < 42 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nous obtenons une conductivité de  $7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à ( $20^\circ\text{C}$ ,  $98\%\text{HR}$ ) alors que nous avons obtenu une valeur comprise entre 30 et  $40 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  durant nos mesures réalisées à ce point de fonctionnement, ( $20^\circ\text{C}$ ,  $98\%\text{HR}$ ), pour comparer les différentes membranes des deux projets. La membrane est restée immergée longtemps dans l'eau et la série de mesure a démarré à  $10\%\text{HR}$  alors que les mesures à ( $20^\circ\text{C}$ ,  $98\%\text{HR}$ ) sont faites directement avec des membranes sortant de l'eau. Cette différence d'hydratation peut expliquer nos observations. En effet lors de tests en pile avec une membrane de Nafion®117, nous avons pu observer des performances moindres, en partant d'un taux d'humidité très bas, comparé à un fonctionnement habituel dans des conditions d'hydratation optimum dès le début du test. Les valeurs obtenues sont inférieures aux moyennes que nous avons relevées dans la littérature. Dans le cas où la membrane ou le protocole expérimental engendreraient une erreur systématique, il est intéressant d'avoir l'allure générale des mesures de conductivité sur tout un domaine climatique. Par exemple, une constante de cellule erronée n'implique qu'une translation de l'ensemble des valeurs trouvées comme toutes erreurs systématiques.

Les conductivités dans l'eau sont inférieures aux conductivités à  $98\%\text{HR}$ . Ce phénomène peut sans doute s'expliquer en admettant que les équilibres de la membrane hydratée avec de l'eau liquide ou de l'eau gazeuse soient différents.

Une caractéristique remarquable du Nafion® est sa conductivité notable dès les faibles taux d'humidité. Cette conductivité, non négligeable dès  $10\%\text{HR}$ , augmente rapidement jusqu'à  $30\%\text{HR}$  où elle est déjà élevée, de l'ordre du  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cette augmentation est plus rapide pour les températures élevées avec globalement un accroissement de conductivité d'un facteur 8

entre 10 et 95°C. L'augmentation avec l'humidité relative semble indépendante de la température, vu le parallélisme des courbes de la figure E<sub>14</sub>.

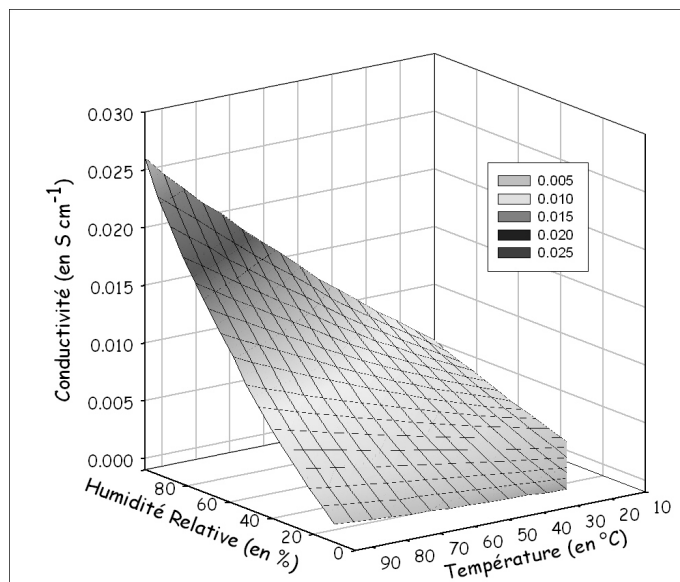


Figure E<sub>15</sub> : Exemple de nappe lissée de conductivité du Nafion®117 sur le domaine d'étude.

Cette nappe donne une idée des représentations possibles mais impose des choix de lissage lors de sa construction. Cet exemple particulier ne traduit pas la baisse de conductivité dans l'eau liquide. Au-delà de l'intérêt visuel des nappes, celles associées à des conductivités relatives par rapport au Nafion® sont les plus intéressantes et peuvent faire ressortir les avantages de membranes alternatives.

### IV<sub>3</sub> Mesures de conductivité de polysulfones sulfonés

Nous avons rapporté les valeurs de conductivité pour des films de polysulfone du projet EcoPAC pour lesquels les conductivités au point de référence (20°C, 98%HR), habituellement utilisé pour comparer les membranes entre elles, sont les plus importantes. De plus les films utilisés (Tableau E<sub>6</sub>) sont représentatifs du projet. Nous avons un polysulfone Udel® sulfoné extrudé et trois films extrudés postsulfonés dont un contenant des charges d'acide phosphatoantimonique (H<sub>3</sub>).



Tableau E<sub>6</sub> : Données sur les films de polysulfones sulfonés utilisés.

Polysulfone utilisé	Modification et mise en forme	Taux de sulfonation/mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>	Épaisseur/μm
Udel® 3500	sulfoné/extrudé	1,2	600
Radel® P5000	extrudé/postsulfoné	1,7	182
Radel®	extrudé/postsulfoné	1,94	140
Radel®+25% en poids de H <sub>3</sub>	extrudé/postsulfoné	1,24	148

Le nombre qui suit le type de polysulfone traduit le fait qu'il y a différents grades (injection, extrusion, etc.) ou catégories qui ont des masses molaires moyennes et des polymolécularités différentes. Les caractéristiques de chaque film sont rappelées. Le prétraitement pour les Radel®, avant les mesures, est le même que celui des Udel®.

Nous avons éliminé, de façon quasi systématique, les points issus de résistances élevées dépassant le  $G\Omega$  correspondant à des conductivités inférieures au  $\mu S \cdot cm^{-1}$ . En effet ces valeurs ne sont pas obtenues avec la même précision, au niveau de l'interprétation des spectres, que les résistances inférieures.

- Un Polysulfone Udel® sodé à 1,2 mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup> (Lot 02-15), plastifiée à 28% en volume de polyols (Shell ET570, mélange de masse molaire 300 g·mol<sup>-1</sup> et de densité 1,075) a été extrudée<sup>191</sup> à 200°C et à la vitesse de 0,1 mm·s<sup>-1</sup>. Le film extrudé est protoné par une immersion de 24 h dans un bain à 0,5 mol·L<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique. Il est ensuite lavé 24 h par extraction à l'eau (soxhlet). A la fin de ce traitement, la totalité des polyols est extraite. L'épaisseur du film utilisé est de 600 μm. Les temps de stabilisation sont suffisants pour cette membrane. Les figures E<sub>16</sub> et E<sub>17</sub> représentent les valeurs de conductivité.

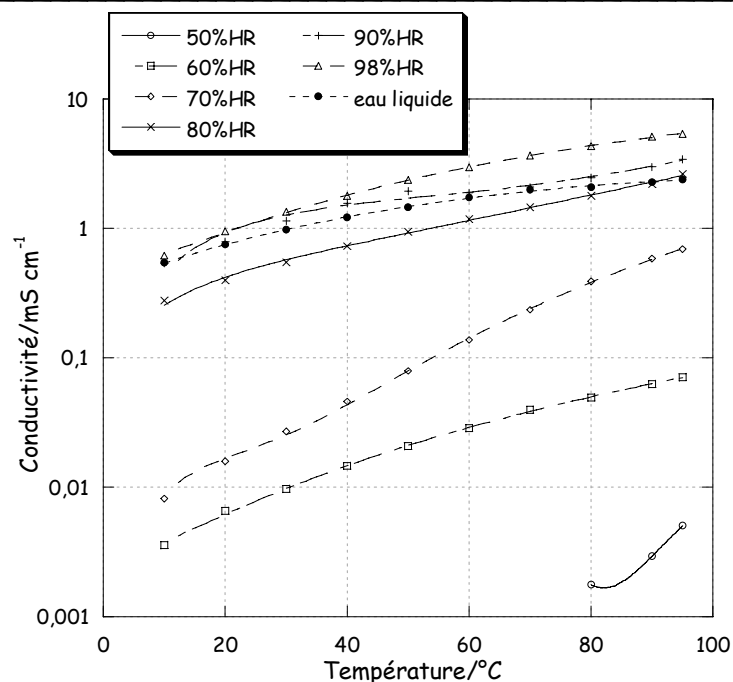


Figure E<sub>16</sub> : Conductivités d'un polysulfone Udel<sup>®</sup> sulfoné ( $1,2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) extrudé avec des polyols en fonction de la température à humidité relative constante.

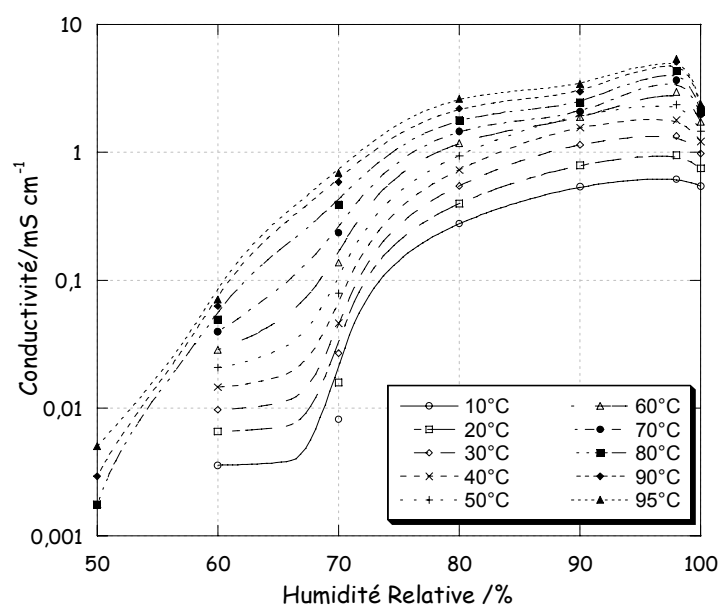


Figure E<sub>17</sub> : Isothermes de conductivités d'un polysulfone Udel<sup>®</sup> sulfoné ( $1,2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) extrudé avec des polyols en fonction de l'humidité relative.

La membrane supporte très bien une longue campagne climatique et garde ses propriétés mécaniques. La conductivité augmente rapidement avec l'humidité jusqu'à 80%HR, avec des valeurs très basses aux faibles taux d'humidité. Contrairement au Nafion<sup>®</sup>, cette membrane conduit très peu avant 50%HR. Cette observation est due à l'utilisation d'un polysulfone peu sulfoné, qui a peu de chaînes pendantes et peu de groupes anioniques pour assurer la

conduction à bas taux d'humidité. L'augmentation avec la température est plus importante que pour le Nafion<sup>®</sup> pour des taux d'humidité inférieurs à 75%HR. Ce taux d'humidité relative peut être associé à la limite de percolation de l'eau de cette membrane. Ainsi la conductivité entre 10 et 95°C augmente d'un ordre de grandeur au-dessus de 80%HR contre deux ordres de grandeur en dessous de 70%HR. Comme pour le Nafion<sup>®</sup>, la conductivité dans l'eau est inférieure à celle relevée pour un taux d'humidité de 98% voire 90%HR. Pour un taux de sulfonation faible et des taux d'hydratation supérieurs à 80%HR, cette membrane présente des conductivités élevées d'un facteur inférieur 5 comparativement au Nafion<sup>®</sup>117.

- Un film de polysulfone Radel<sup>®</sup> P5000 extrudé a été postsulfoné à  $1,7 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lot 03.49 du 04XI03). L'échantillon de membrane utilisé imposait un espace interélectrodes de  $182 \mu\text{m}$ . Les figures E<sub>18</sub> et E<sub>19</sub> représentent les conductivités de cette membrane.

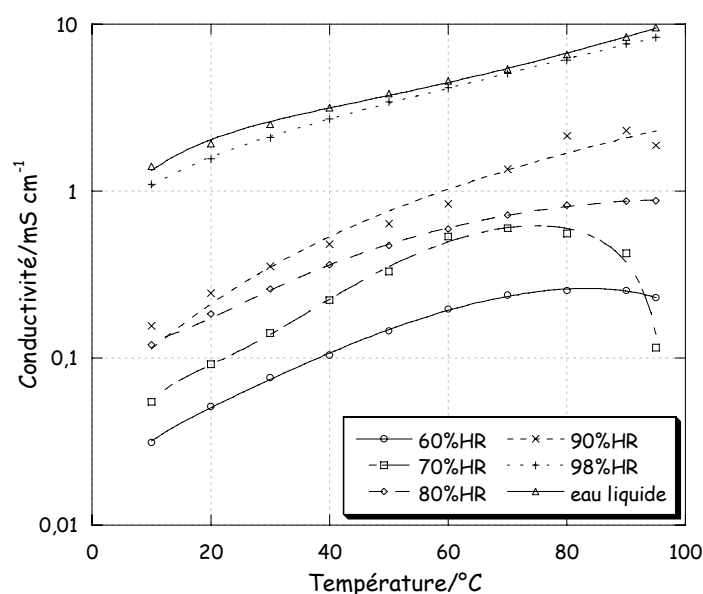
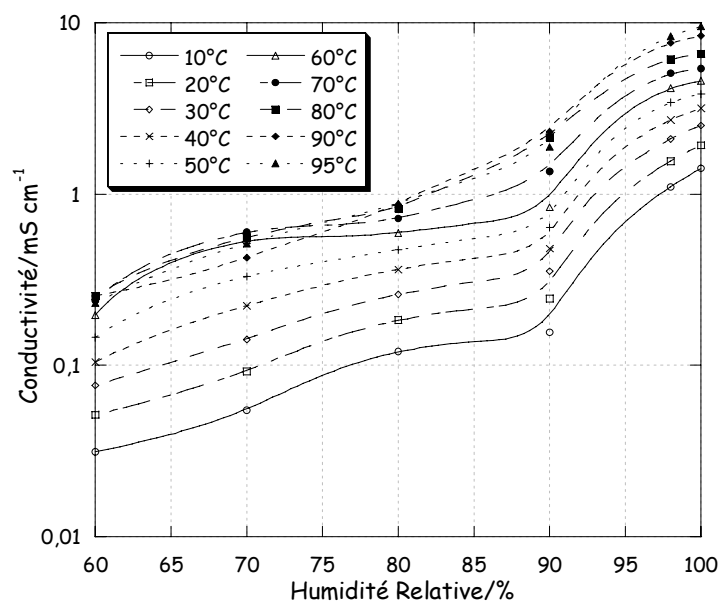


Figure E<sub>18</sub> : Conductivités d'un polysulfone Radel<sup>®</sup> sulfoné ( $1,7 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en fonction de la température à humidité relative constante.



**Figure E<sub>19</sub> : Isothermes de conductivité d'un polysulfone Radel® sulfoné (1,7 mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup>) en fonction de l'humidité relative.**

Les valeurs sont globalement plus élevées que pour la membrane précédente car le taux de sulfonation est plus important. Elles ne sont élevées qu'à 98%HR et dans l'eau. L'influence de la température est toujours plus importante que pour le Nafion®117. Il y a une décade entre les conductivités relevées à 10 et 95°C pour des taux d'humidité inférieurs à 90%HR et un facteur 8, comme pour le Nafion®117, pour les taux d'humidité élevés. Cette limite est aussi observable avec l'activation en humidité. Deux décades séparent les valeurs de conductivité à 60 et 98%HR avec un saut entre 90 et 98%HR. Cette observation est intéressante pour l'utilisation de cette membrane en pile. A 60°C, par exemple, une légère déshydratation de la membrane provoque un saut d'une décade en conductivité et des chutes de performance du même ordre.

Cette limite semble globalement plus basse pour le Nafion®117, entre 20 et 30%HR, que pour les polysulfones sulfonés étudiés, entre 60 et 98%HR. Il ne se dégage pas une tendance générale au sein des polysulfones, nous n'avons d'une part que trois exemples et d'autre part les conditions de mise en forme ne sont pas exactement les mêmes. Cette différence entre les membranes perfluorées et les polysulfones sulfonés peut avoir plusieurs raisons. Le squelette perfluoré est hydrophobe et les groupes -SO<sub>3</sub>H sont au bout de chaînes pendantes. L'eau se concentre donc préférentiellement autour de ces groupes avant de "mouiller" le reste du polymère quand le taux d'humidité augmente. Il peut donc rapidement se former un continuum d'eau. Au contraire, pour les polysulfones sulfonés, les groupes anioniques sont directement greffés sur la chaîne principale qui est beaucoup plus hydrophile. Une partie de

l'eau commence dont déjà par "mouiller" le polymère. Et enfin comme nous l'avons déjà évoqué, les microstructures qui découlent de ces observations doivent être très différentes. Des différences ont déjà été montrées entre le Nafion® et le PEEK sulfoné<sup>212</sup>.

- Un film de polysulfone Radel® extrudé a été postsulfoné à  $1,94 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lot 02.05, échantillon 4). L'échantillon de membrane utilisé a conduit à un espace interélectrodes de  $140 \mu\text{m}$ . Les figures E<sub>20</sub> et E<sub>21</sub> représentent les valeurs de conductivité obtenues.

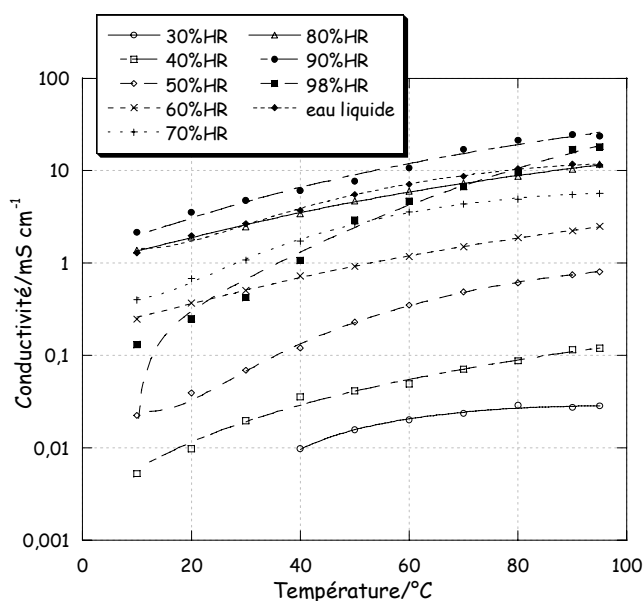


Figure E<sub>20</sub> : Conductivités d'un polysulfone Radel® sulfoné ( $1,94 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en fonction de la température à humidité relative constante.

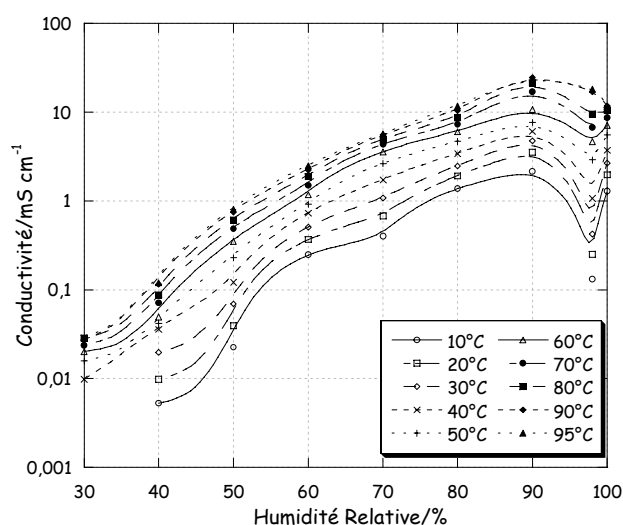
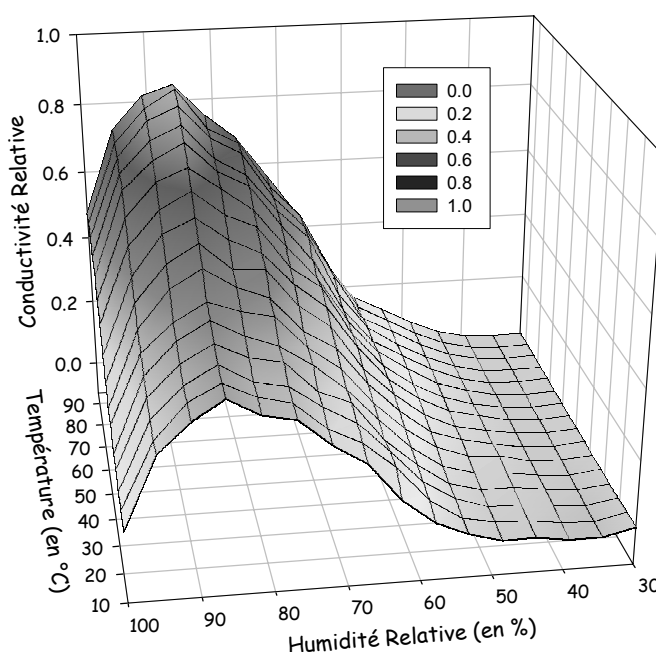


Figure E<sub>21</sub> : Isothermes de conductivité d'un polysulfone Radel® sulfoné ( $1,94 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en fonction de l'humidité relative.

Cet échantillon, beaucoup plus sulfoné, présente une conduction notable dès 30%HR et de façon aussi logique a une conductivité globalement supérieure à son homologue précédent moins sulfoné. Avec un maximum de conductivité de  $24 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à ( $95^\circ\text{C}$ , eau liquide). Entre  $10^\circ\text{C}$  et  $95^\circ\text{C}$ , la conductivité augmente d'une décade sur l'ensemble des humidités relatives. L'influence de l'humidité relative est régulière entre 30 et 70%HR. Pour des taux d'humidité supérieurs, les conductivités sont toutes supérieures au  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons ajouter que dans le cas d'un fort taux de sulfonation et donc d'une forte hydrophilie, la conductivité de la membrane tend plus rapidement vers son maximum car à taux d'humidité équivalent, elle est plus hydratée qu'une membrane moins sulfonée du même type. Le «nivellement» des conductivités se fait donc plus rapidement. Nous observons d'ailleurs une baisse de la conductivité après 90%HR qui ne peut s'expliquer que par un surgonflement de la membrane par la vapeur d'eau à 98%HR. Une erreur de mesure est à exclure vu l'allure satisfaisante des courbes à 90%HR et dans l'eau liquide.



**Figure E<sub>22</sub> : Conductivité Relative par rapport au Nafion®117 d'un polysulfone Radel® sulfoné ( $1,94 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en fonction de l'humidité relative et de la température.**

La nappe des conductivités relatives par rapport au Nafion®117 (Figure E<sub>22</sub>) sur le domaine d'étude résume bien nos observations. Les conductivités du Nafion sont notables dès les bas taux d'humidité, d'où une conductivité relative basse dans ce domaine. A partir de 50%HR, les conductivités du Nafion®117 sont rattrapées. Les maxima de conductivité relative sont atteints à 90%HR.

- Un film de polysulfone Radel® P5000 avec 25% en masse d'acide phosphatoantimoni- que ( $H_3$ ) fut sulfoné à  $1,24 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lot 03.20 du 11VIII03). L'échantillon de membrane utilisé a conduit à un espace inter électrodes de  $148 \mu\text{m}$ . Les figures  $E_{23}$  et  $E_{24}$  représentent les projections de la nappe

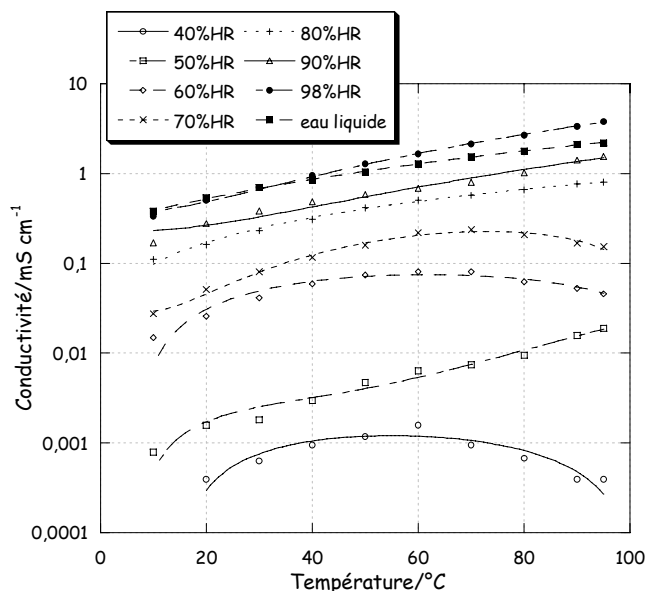


Figure  $E_{23}$  : Isothermes de conductivité d'un polysulfone Radel® sulfoné ( $1,24 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) avec 25% de  $H_3$  en masse en fonction de l'humidité relative.

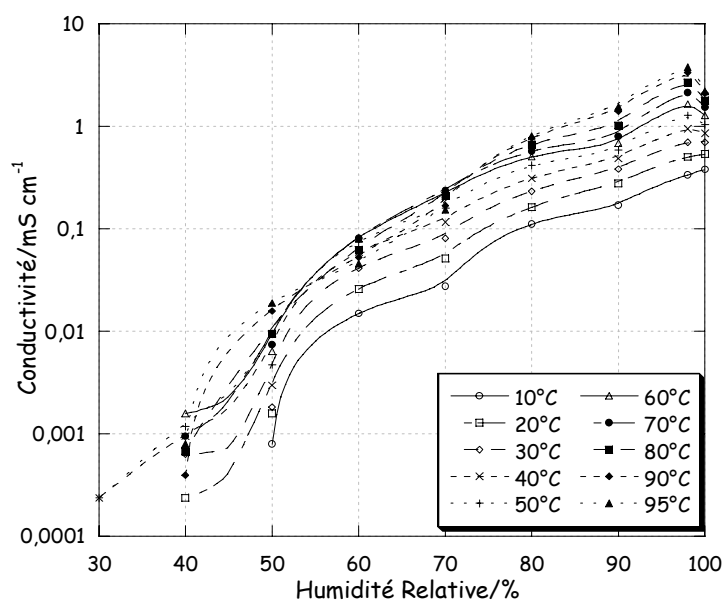


Figure  $E_{24}$  : Conductivités d'un polysulfone Radel® sulfoné ( $1,24 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) avec 25% de  $H_3$  en masse en fonction de l'humidité relative à température constante.

L'augmentation globale de la conductivité avec la température est d'une décade (Fig.  $E_{24}$ ). L'ajout de l'acide phosphoantimonique ( $H_3$ ) permet d'obtenir une conductivité nota-

ble dès 40%HR. Les charges ont un pouvoir hydrophile, nous retrouvons les conclusions sur le nivellement des valeurs de conductivité vis-à-vis du taux d'humidité relative. Nous observons qu'à 40, 60 et 70%HR, l'évolution des valeurs de conductivité en fonction de la température atteint un maximum. Nous pouvons attribuer ce phénomène au bas taux de sulfonation de la membrane. Lorsque la température augmente,  $H_3$  ne suffit pas à maintenir une humidité assez importante et il y a une perte d'eau pour ces faibles taux d'humidité relative. Il est difficile de comparer ces courbes à celles du polysulfone Udel<sup>®</sup> sulfoné à  $1,2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ . Néanmoins des études de Radel<sup>®</sup> à (20°C, 98%HR) au même taux de sulfonation, montrent que l'acide phosphatoantimonique permet de multiplier par 2 la conductivité à ce point de fonctionnement climatique.

- Bilan

Nous avons rassemblé dans le tableau E<sub>7</sub> les conductivités caractéristiques de ces membranes.

**Tableau E<sub>7</sub> : Comparaison des conductivités caractéristiques ( $\sigma^{\text{R}}_{\text{Nafion}}$  est la conductivité relative par rapport au Nafion<sup>®</sup>117 dans des conditions expérimentales, donc climatiques, identiques).**

Polysulfone utilisé (taux de sulfonation/mol $\text{H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{max}} (\sigma^{\text{R}}_{\text{Nafion}}) / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma (\sigma^{\text{R}}_{\text{Nafion}}) \text{ à } (20^\circ\text{C}, 98\%\text{HR}) / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
Nafion <sup>®</sup> 117 (0,94)	32 (1)	7 (1)
Udel <sup>®</sup> 3500 (1,2)	7 (0,22)	2 (0,28)
Radel <sup>®</sup> P5000 (1,7)	10 (0,31)	3 (0,43)
Radel <sup>®</sup> (1,94)	24 (0,75)	5 (0,71)
Radel <sup>®</sup> +25% en poids de $\text{H}_3$ (1,24)	4 (0,13)	0,5 (0,07)

Nous retrouvons que la conductivité augmente avec le taux de sulfonation. Néanmoins, dans les études sur des familles de polysulfones sulfonés, nous avons pu constater une augmentation importante des valeurs de conductivités à partir de  $1,2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ , avec des différences entre les familles de polysulfones Radel<sup>®</sup> et d'Udel<sup>®</sup>, puis un plafonnement à partir de  $1,8 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ . Pour ces taux élevés de sulfonation ( $>1,8 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ), les polysulfones peuvent se solubiliser dans l'eau et perdre leurs propriétés mécaniques. Nous remarquons que certains polysulfones sulfonés ont des conductivités qui peuvent être proches de celles du Nafion<sup>®</sup>117 aux taux d'humidité élevés.

En règle générale, l'augmentation de conductivité des polysulfones sulfonés est d'une décade entre 10 et 95°C. La limite inférieure du taux d'humidité, à partir de laquelle la



conductivité est "notable", baisse avec l'augmentation du taux de sulfonation. La différence entre ce type de polysulfones sulfonés et le Nafion®117 consiste en ce que ce dernier possède des chaînes pendantes qui assurent, par leur mouvement segmentaire, une conduction dès les taux d'humidité peu élevés. Nous observons un changement de pente des courbes à humidité constante pour les polysulfones sulfonés. Ce changement de régime est à mettre en parallèle avec les notions de percolation et de  $\lambda_{\max}$ .

## IV<sub>4</sub> Utilisation des mesures de conductivité

La majorité des mesures de conductivité ont été effectuées au point (20°C, 98%HR). Nous pouvons ainsi comparer entre elles les différentes membranes. Les exemples qui suivent illustrent les applications possibles des mesures de conductivité et les problèmes et interrogations rencontrés.

### IV<sub>4</sub><sup>1</sup> Comparaison de conductivités

La première utilité de ces mesures est la comparaison des conductivités au sein d'une même famille de membranes ou entre différentes familles. Les mesures suivantes comparent deux familles, des films de polysulfone Radel® post sulfonés et des films de polysulfones Radel® coulés avec de l'acide phosphatoantimonique ( $H_3$ ) post sulfonés.

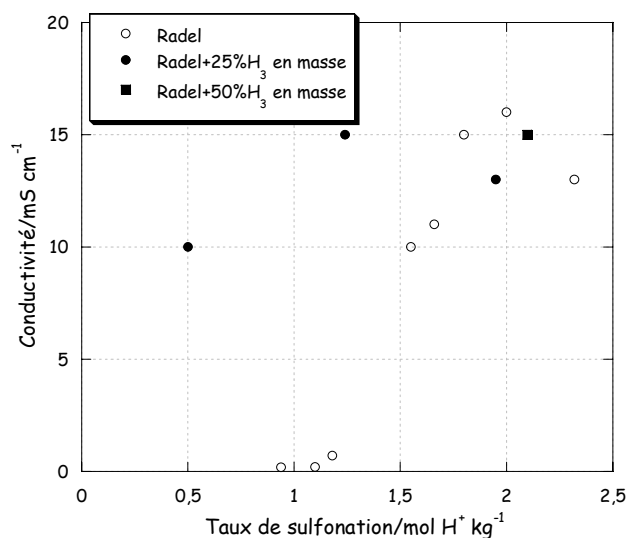


Figure E<sub>25</sub> : Mesures de conductivité de deux familles de polysulfones Radel® sulfonés.

Ainsi à (20°C, 98%HR), nous retrouvons une partie des conclusions obtenues sur une plus grande plage climatique. La conductivité augmente avec le taux de sulfonation. Les conductivités plafonnent vers 15 mS cm<sup>-1</sup>. Les charges d'hétéropolyacides ne permettent pas d'augmenter l'optimum de conductivité, mais grâce à leur hydrophilie, les conductivités sont importantes dès les bas taux de sulfonation. Le fait d'augmenter la teneur en H<sub>3</sub> a ses limites.

Les conductivités plafonnent aussi, la valeur obtenue à 50% en masse de H<sub>3</sub> le montre. Les propriétés mécaniques sont aussi diminuées pour de forts taux de H<sub>3</sub>. Ces constatations ont aussi été vérifiées sur nos systèmes Nafion/H<sub>3</sub> (Annexe 2).

#### IV<sub>4</sub><sup>2</sup> Conductivités de films de polysulfones Radel® sulfonés après des tests en pile

Après des tests en pile durant une semaine, nous avons effectué des mesures de conductivité sur les régions interélectrodes et hors électrodes des membranes utilisées. Ces zones hors électrodes ne sont pas hydratées et subissent seulement l'histoire thermique de la pile.

Tableau E<sub>8</sub> : Conductivités de films de polysulfones Radel® sulfonés après leur utilisation pour des tests en pile.

Type Lot (Date) mol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>	Etat	Epaisseur/μm	Conductivité à (20°C, 98%HR)/mS·cm <sup>-1</sup>
Radel 5500 03-53 (14XI03) 1,55	Original	115	10±2
	Interélectrode	110	13±3
	Hors électrodes	81	4±1
Radel P5000 03-49 (04XI03) 1,7	Original	200	21±4
	Interélectrode	235	17±3
	Hors électrodes	180	8±2
Radel 5500 03-55 (19XI03) 2	Original	230	16±3
	Hors électrodes	160	18±3

Pour l'EME faite avec la membrane sulfonée à 2 H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup>, les électrodes ne se décollaient pas et les mesures n'ont donc pas pu être réalisées. Il faut mettre en parallèle les conditions de pressage et l'historique temps/température. La conductivité des membranes utilisées en pile au niveau des électrodes n'a pas bougé. La conductivité des parties interélectrodes se stabilise en 24 h à (20°C, 98%HR) comme une membrane avant son utilisation, les capacités de conduction protonique des membranes n'ont donc pas été diminuées.

Par contre les parties extérieures à l'EME ont une conductivité moindre d'un facteur 2 à 3. Ces parties sont exposées à un dessèchement plus important à température constante élevée et sans eau. Le gonflement moindre de ces parties, vu la diminution importante de l'épaisseur, le prouve. Nous pouvons penser à d'éventuelles modifications des parties extérieures de la membrane dans ces conditions climatiques spécifiques, 60°C et sans eau, comme la formation d'anhydride ou des réticulations. Elles ont pu subir un dessèchement irréversible. Le polysulfone Udel®5500 sulfoné à 2 mol H<sup>+</sup>·kg<sup>-1</sup> semble être moins sensible au dessèche-

ment. Ce taux de sulfonation élevé facilite la réhydratation. Les mesures de conductivité peuvent donc être ainsi un moyen d'expertise de l'état de vieillissement d'une membrane.

## V Conclusions et perspectives

L'obtention de mesures de conductivité, dans une large gamme climatique et une incertitude relative globale de 30%, est une source de données importante et constitue une mine d'information. La discussion sur les incertitudes apporte quelques éléments à une interrogation simple, mais peut être trop peu prise en compte, surtout dans ce domaine des polyélectrolytes à conduction protonique où les conductivités commencent à être élevées, c'est-à-dire supérieures au mS. Ainsi la conductivité des membranes perfluorées est souvent surestimée dans la littérature.

Ces résultats montrent l'importance du travail en amont sur le choix du polyélectrolyte, sa mise en forme et les relations entre la microstructure et la conduction qui en découlent. Sur ces quelques exemples, nous illustrons l'influence de la longueur des chaînes pendantes ou du taux de sulfonation dans une famille donnée sur les valeurs de conductivité. Sur l'ensemble des polysulfones sulfonés que nous avons mis en forme, par extrusion ou épandage, il apparaît très clairement que la mise en forme d'un polyélectrolyte a autant d'importance sur la microstructure et donc sur la conduction que le polyélectrolyte utilisé. Nous avons ainsi montré que les membranes de polysulfones sulfonés extrudés, les plus performantes, ont des conductivités notables, d'un facteur 2 à 3 inférieur comparativement au Nafion®117, dans une zone climatique donnée. Cette zone est définie grâce aux études réalisées sur un large domaine climatique, elle est globalement limitée par une limite inférieure en humidité relative de 80%. Elle est donc compatible avec un fonctionnement en pile.

Ces "nappes" de conductivité peuvent permettre de remonter à l'historique du taux d'humidité d'une pile en fonctionnement puisque nous savons remonter à la résistance de l'électrolyte dans une pile en fonctionnement et que la température du cœur de pile est connue à tout moment. Ces mesures servent également à des tests post mortem après les tests en pile. Nous avons aussi pu suivre la pureté de nos membranes après mise en forme. Ainsi nous pouvons suivre le départ d'un additif indésirable et hydrosoluble par conductivité.

Les travaux à venir, commencés durant la thèse, portent sur la détermination des énergies d'activation globales (et éventuellement particulières à chaque mode de conduction ou zone de conduction). Nous cherchons aussi à remonter au niveau d'hydratation du proton selon le taux d'humidité. Enfin il semble intéressant de regarder, dans un futur proche, si la détermination d'un volume libre ou libéré liée à l'augmentation du taux d'humidité est envisageable. Le but final étant de remonter à une relation globale liant l'activation thermique, le terme

---

habituellement lié au volume d'activation et un troisième terme lié à l'humidité. Nous utilisons peut être le mot activation à mauvaise escient puisque la conductivité semble suivre une loi puissance en fonction de  $\lambda$ . De plus, pour des taux d'humidité relativement peu élevés, soit une grande partie des spectres obtenus, il est possible de remonter à une valeur de permittivité du système. Nous avons par exemple une valeur de la permittivité relative,  $\epsilon_r$ , de 440 pour le Nafion®117 à (50°C, 10%HR). Nous n'avons pas assez de recul dans ce domaine pour présenter ici l'ensemble de ces permittivités et nos mesures ne sont pas les plus adaptées pour caractériser cette grandeur.

# CHAPITRE F

## Synthèses et techniques expérimentales

<b>I SYNTHESSES</b> .....	<b>165</b>
I <sub>1</sub> Synthèse des molécules modèles et caractérisation par résonance magnétique nucléaire.....	165
I <sub>2</sub> Synthèse de polyélectrolytes à base de polysiloxanes.....	172
<b>II TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>176</b>
II <sub>1</sub> Calorimétrie différentielle à balayage.....	176
II <sub>2</sub> Analyse enthalpique différentielle (DSC) couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG) .....	176
II <sub>3</sub> Analyse enthalpique différentielle modulée (MDSC) .....	177
II <sub>4</sub> Etude électrochimique.....	178
II <sub>5</sub> Viscosimétrie capillaire .....	180
II <sub>6</sub> Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière .....	180
II <sub>7</sub> Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	183
II <sub>8</sub> Spectroscopie d'impédance .....	183



## F Synthèses et techniques expérimentales

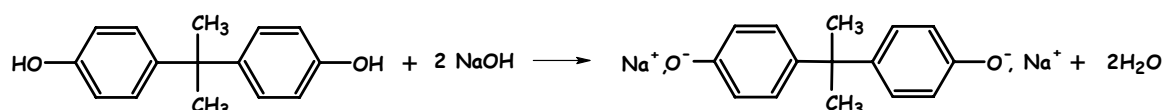
### I synthèses

#### I<sub>1</sub> Synthèse des molécules modèles et caractérisation par résonance magnétique nucléaire

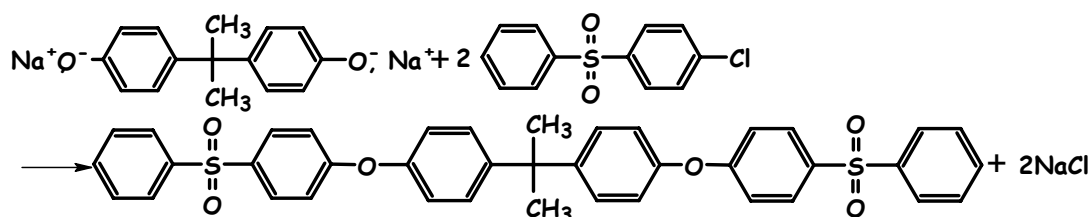
Pour les caractérisations RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , nous utilisons un spectromètre Brucker WM 200 à 18°C dont la fréquence est de 200 MHz pour le proton et de 50,3 MHz pour le carbone. En général nous utilisons 5 mg dans 0,5 mL de solvant deutéré<sup>204</sup>. Les traces éventuelles de solvants utilisés lors de la synthèse sont identifiées avec nos spectres RMN de référence et les données de la littérature<sup>248</sup>. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

##### I<sub>1</sub><sup>1</sup> Synthèse de la BAES

La synthèse de la bisphénol-A-Ether Sulfone (BAES) suivant la réaction de Williamson devant se faire en milieu anhydre, du toluène a été distillé sur sodium en atmosphère d'azote. Dans un tricol équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark (distillation azéotropique) et d'une ampoule isobare, nous dissolvons  $5 \cdot 10^{-2}$  mole de bisphénol A dans un mélange de 20 mL de DMSO et 30 mL de toluène. Le mélange est légèrement chauffé jusqu'à dissolution complète. Nous ajoutons alors 0,1 mole de soude à 50% dans l'eau. Le tout est chauffé à reflux et l'eau éliminée grâce au Dean Stark durant 2h30.



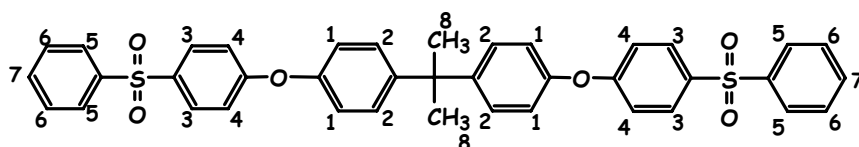
Une fois anhydre, la solution présente une couleur rouge pourpre. Nous ajoutons alors goutte-à-goutte 0,11 mole de 4-chlorodiphénylesulfone préalablement dissoute dans 150 mL de toluène sec. La dissolution de la 4-chlorodiphénylesulfone dans le toluène n'est pas aisée, elle devra être entretenue par un chauffage continu. Cette addition provoque l'apparition de cristaux orangés. Le mélange est maintenu à ébullition et le toluène est progressivement éliminé par l'intermédiaire du Dean Stark.



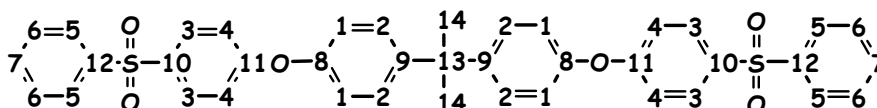
Nous obtenons un mélange homogène couleur brun caramel qui est maintenu à reflux pendant une heure de manière à éliminer le maximum de toluène. Une fois refroidi, le mélange est versé dans un grand volume d'eau distillée (0,5 L) et précipite instantanément sous la forme d'un matériau grisâtre. Le liquide l'entourant est laiteux.

Le produit de la réaction est extrait au dichlorométhane qui prend une coloration jaunâtre. Il est ensuite séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et le dichlorométhane est évaporé sous vide à température ambiante. On obtient une huile jaune que nous solubilisons à chaud (reflux) dans 20 mL de toluène auquel nous ajoutons ensuite de l'éthanol (1,5 L) sans parvenir à obtenir un précipité. Le tout est laissé à refroidir pendant 14 h à température ambiante puis refroidi à  $0^\circ\text{C}$  ce qui provoque l'apparition d'un précipité. Le mélange est filtré et la BAES séchée à l'étuve. Le rendement molaire est compris entre 60 et 70%.

Déplacements chimiques des spectres RMN de la BAES :



RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$  : 7,26 ppm) : 1,69 ppm (s, 6H,  $\text{H}_8$ ), 6,94 ppm (d, 4H,  $^3\text{J}_{1-2}=8,9\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_1$ ), 7 ppm (d, 4H,  $^3\text{J}_{4-3}=9,2\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_4$ ), 7,22 ppm (d, 4H,  $^3\text{J}_{2-1}=8,9\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_2$ ), 7,4-7,6 ppm (m, 6H,  $\text{H}_{6-7}$ ), 7,87 ppm (d, 4H,  $^3\text{J}_{3-4}=9,2\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3$ ), 7,93 ppm (d, 4H,  $^3\text{J}_{5-6}=7,54\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_5$ ). Le couplage  $^4\text{J}_{5-7} = 1,4\text{ Hz}$  permet de confirmer l'attribution de  $\text{H}_5$ .



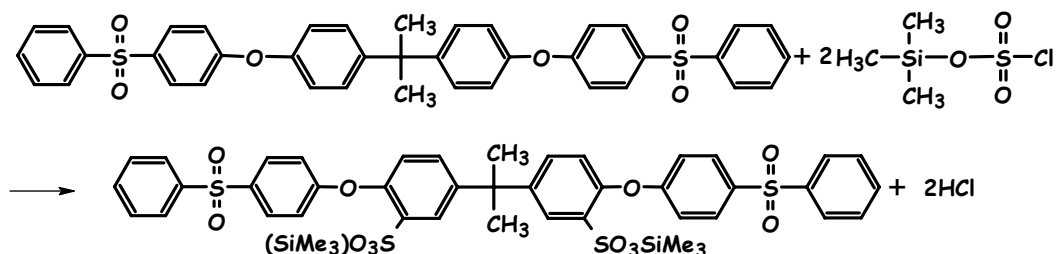
RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$  : 77 ppm) : 30,75 ppm ( $6\text{C}_{14}$ ), 42,21 ppm ( $1\text{C}_{13}$ ), 117,5 ppm ( $4\text{C}_1$ ), 119,5 ppm ( $4\text{C}_4$ ), 127,2 ppm ( $4\text{C}_3$ ), 128,2 ppm ( $4\text{C}_2$ ), 129,1 ppm ( $4\text{C}_5$ ), 129,7 ppm ( $4\text{C}_6$ ), 132,8 ppm ( $2\text{C}_7$ ), 134,7 ppm ( $2\text{C}_{10}$ ), 141,8 ppm ( $2\text{C}_9$ ), 147 ppm ( $2\text{C}_{12}$ ), 152,6 ppm ( $2\text{C}_{11}$ ), 161,9 ppm ( $2\text{C}_8$ ).

## **I<sub>1</sub><sup>2</sup> Sulfonation de la BAES**

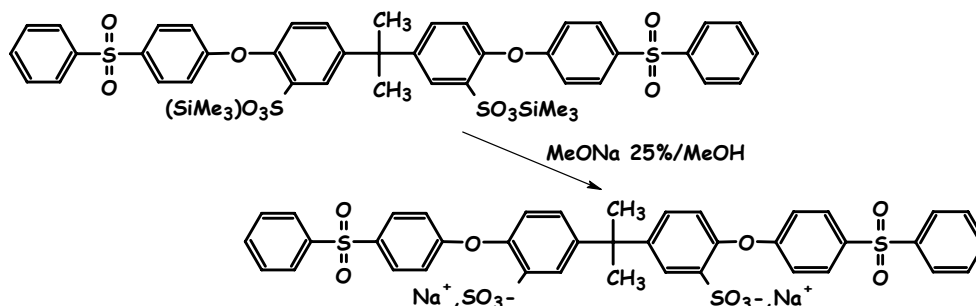
La sulfonation de la BAES est inspirée de la méthode utilisée pour fonctionnaliser le polymère dont elle est le modèle<sup>20</sup>. En boîte à gants, dans un tricol,  $7,57 \cdot 10^{-3}$  mol (5 g) de BAES est dissous dans du dichloroéthane anhydre et une solution de triméthylsilylchlorosulfonate à 20% en volume dans le dichloroéthane est placée dans une ampoule isobare. Le triméthylsilylchlorosulfonate est utilisé en excès soit  $1,14 \cdot 10^{-2}$  mol. Les deux récipients, le tricol et l'ampoule isobare, sont fermés et sortis de la boîte à gants. Nous plaçons un réfrigérant sur le tricol, un balayage d'argon est installé et le contenu de l'ampoule isobare ajouté goutte-à-



goutte. Le balayage d'argon est nécessaire pour éviter la pénétration d'eau dans l'enceinte réactionnelle et éliminer l'acide chlorhydrique formé en cours de réaction. Au cours de l'addition exothermique, la couleur de la solution change après 30 secondes et prend une teinte orangée rappelant la couleur des polymères sulfonés. Le tout est laissé au repos pendant 60 h.

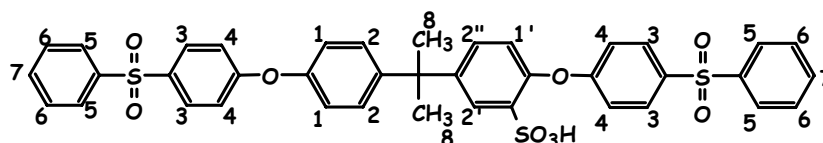


Au résultat de la réaction est ajouté 40 mL de MeONa à 25% en volume dans MeOH, nous observons l'apparition d'une suspension blanchâtre qui précipite lentement.



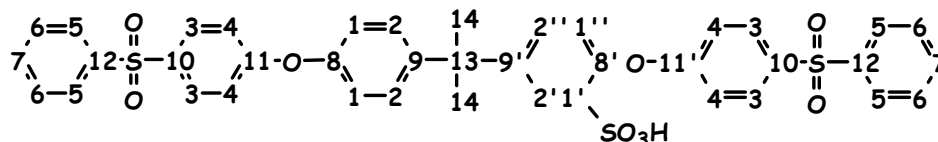
Par filtration sur fritté n°5 nous obtenons une fine poudre blanche. La phase liquide est évaporée et conduit à un solide orangé. Ce solide orangé est la BAES sulfonée, en effet, il présente les protons aromatiques caractéristiques de la molécule de départ et présents dans le produit attendu. Le rendement molaire de la sulfonation est compris entre 70 et 80%.

Déplacements chimiques des spectres RMN de la BAES sulfonée :



RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO/DMSO}$  : 2,49 ppm) : 1,64 ppm (s, 6H,  $\text{H}_8$ ). Les massifs liés aux protons aromatiques sont difficiles à interpréter au premier ordre. Nous avons montré, pour les polymères associés, qu'il est possible d'analyser les résultats de RMN des homopolymères, pour le polysulfone Udel® de départ ou sulfoné avec des taux de sulfonation entiers<sup>204,249</sup>. Dans le cas des molécules modèles, le taux de sulfonation est aussi défini comme le nombre de groupe  $-\text{SO}_3\text{H}$  par molécule. A la lumière de nos résultats sur le polymère associé nous pouvons attribuer les déplacements chimiques des massifs des protons aromatiques et

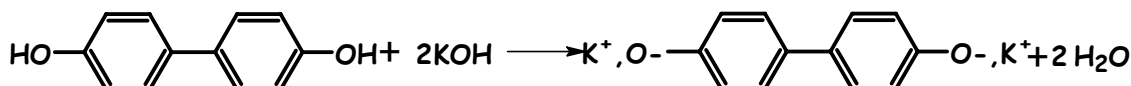
calculer les taux de sulfonation<sup>249</sup>. Dans le cas des molécules modèles, l'utilisation de l'intégrale des massifs relatifs aux groupes méthyles par rapport à celle des massifs relatifs aux noyaux aromatiques est aussi possible. Les BAESS utilisées pour les caractérisations ont un taux de sulfonation proche de 1.



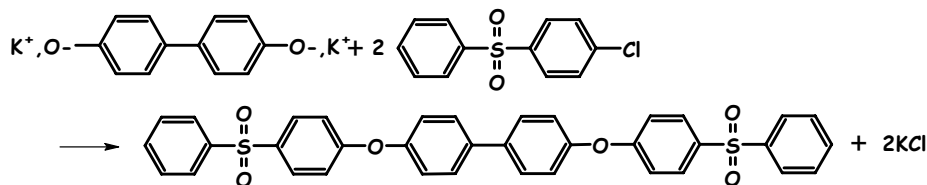
RMN <sup>13</sup>C (50,3 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO/DMSO : 2,49 ppm) : 31,1 ppm (6C<sub>14</sub>), 42,56 ppm (1C<sub>13</sub>), 117,86 ppm ((4-2f)C<sub>1</sub>), 119,84 ppm (4C<sub>4</sub>), 121,83 (fC<sub>1'</sub>), 127 ppm (4C<sub>3</sub>), 127,1 (fC<sub>2'</sub>), 128,42 ppm ((4-2f)C<sub>2</sub>), 129,44 ppm (4C<sub>5</sub>), 129,7 ppm (2-f)C<sub>9</sub>, 131 ppm (4C<sub>6</sub>), 133,4 ppm (2C<sub>7</sub>), 134,5 ppm (2C<sub>10</sub>), 141,2 ppm (fC<sub>2''</sub>), 141,76 ppm (2C<sub>9</sub>), 146,2 ppm (fC<sub>1''</sub>), 146,74 ppm (2C<sub>12</sub>), 148,81 ppm (fC<sub>11'</sub>), 152,3 ppm ((2-f)C<sub>11</sub>), 161,55 ppm (fC<sub>8</sub>), 162,67 ppm ((2-f)C<sub>8</sub>).

### I<sub>1</sub><sup>3</sup> Synthèse de la BES et sa sulfonation

Dans un tricol équipé d'un Dean Stark d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, en chauffant légèrement (30 à 40°C), nous dissolvons 5·10<sup>-2</sup> mol (9,4 g) de biphenol dans 20 mL de DMSO auquel nous ajoutons 30 mL de toluène et 6mL de potasse à 50 % en volume dans l'eau. Le tout est porté à reflux pendant 2 h, l'eau étant éliminée par distillation azeotropique.



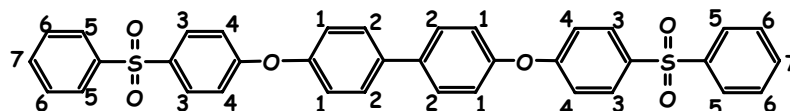
La chlorophénylsulfone est dissoute dans 150 mL de toluène anhydre puis placée dans l'ampoule à brome. Elle est ajoutée goutte-à-goutte en une demi-heure. Le chauffage à reflux est maintenu et le toluène éliminé. Le mélange est laissé une heure au reflux, arrêté et laissé à refroidir à température ambiante.



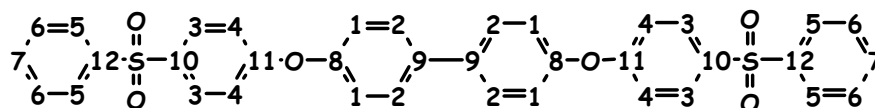
Le liquide visqueux est versé dans 0,5 L d'eau distillée. Après agitation, nous observons la précipitation du produit sous forme d'agrégats gris. Le mélange est filtré sur fritté N°4 et le solide résultant séché avant d'être redissout dans l'acétate d'éthyle. Ce solvant ne permet pas une solubilisation totale, la fraction insoluble présentant une quantité importante d'impuretés, elle est éliminée. L'acétate d'éthyle est évaporé sous vide et livre une huile. Elle est solubilisée à froid dans l'acétate d'éthyle, filtrée et de nouveau évaporée sous vide puis re-

cristallisée dans un minimum d'acétate d'éthyle. La BES obtenue est lavée à l'éther éthylique et séchée sur fritté N°4. Au filtrat est ajouté de l'éther et la solution refroidit à 0°C de manière à faire précipiter le produit. Le rendement molaire est compris entre 45 et 60%.

Déplacements chimiques des spectres RMN de la BES :



RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$  : 7,26 ppm) : 7,06 ppm (d, 4H,  $^3J_{1-2}=8,9$  Hz,  $\text{H}_1$ ), 7,11 ppm (d, 4H,  $^3J_{4-3}=8,2$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 7,5 ppm (m, 2H,  $^4J_{7-5}=1$  Hz,  $\text{H}_7$ ), 7,59 ppm (d, 4H,  $^3J_{2-1}=8,9$  Hz,  $\text{H}_2$ ), 7,6 ppm (m, 4H,  $^3J_{6-5}=7,6$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 7,90 ppm (d, 4H,  $^3J_{3-4}=8,2$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 7,94 ppm (d, 4H,  $^3J_{5-6}=7,6$  Hz,  $^4J_{5-7} = 1$  Hz,  $\text{H}_5$ ).



RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$  : 77 ppm) : 117,6 ppm ( $4\text{C}_1$ ), 120,5 ppm ( $4\text{C}_4$ ), 127,3 ppm ( $4\text{C}_3$ ), 128,5 ppm ( $4\text{C}_2$ ), 129,1 ppm ( $4\text{C}_5$ ), 129,8 ppm ( $4\text{C}_6$ ), 132,9 ppm ( $2\text{C}_7$ ), 135,1 ppm ( $2\text{C}_{10}$ ), 136,8 ppm ( $2\text{C}_9$ ), 141,7 ppm ( $2\text{C}_{12}$ ), 154,3 ppm ( $2\text{C}_{11}$ ), 161,7 ppm ( $2\text{C}_8$ ).

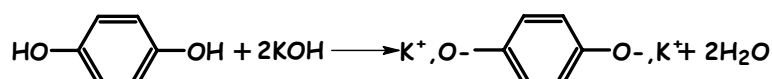
La sulfonation de la BES suit le même protocole opératoire que la sulfonation de la BAES. Le rendement molaire de la sulfonation est compris entre 75 et 90%.

Déplacements chimiques des spectres RMN de la BES sulfonée :

Comme pour la BAES sulfonée, l'analyse au premier ordre est difficile. Nous vérifions la cohérence des spectres du produit sulfoné avec les spectres de la BES de départ. Les spectres de la BAESS ont permis de déceler par comparaison des problèmes éventuels de sulfonation. Nous utilisons aussi des spectres de Radel® sulfoné pour vérifier la pureté, le taux de sulfonation est compris entre 0,9 et 1,3 pour la plupart de nos essais.

#### **I<sub>1</sub><sup>4</sup> Synthèse de L'EC**

Dans un tricol, l'hydroquinone  $5 \cdot 10^{-2}$  mol (5,48 g) est solubilisée à chaud dans 20 mL de DMSO, nous y ajoutons 30 mL de toluène et 6 mL de potasse aqueuse à 50% en volume. Le mélange est porté à reflux et l'eau éliminée par distillation azéotropique.

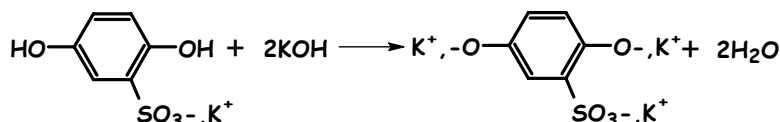


Une fois le milieu réactionnel anhydre, il est placé sous argon. Nous ajoutons goutte-à-goutte 0,1 mol (21,5 g) de chlorobenzophénone dissous dans 150 mL de toluène anhydre. Le tout est maintenu à reflux et la majorité du toluène est éliminé par distillation azéotropique.

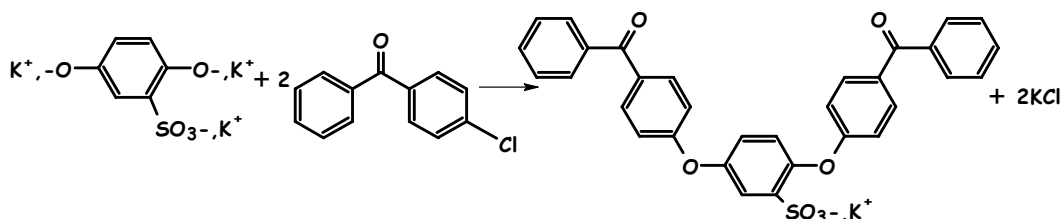


### I<sub>1</sub><sup>5</sup> Synthèse de L'ECS

Dans un tricol équipé d'un Dean Stark sont versés 20 mL de DMSO avec 30 mL de toluène et 0,05 mole de 2,5-dihydroxybenzènesulfonate de potassium. Le tout est chauffé (~60°C) jusqu'à complète dissolution. 5,6 mL de KOH aqueuse à 50% sont alors ajoutés et le tout chauffé à reflux pendant 2 h pour éliminer l'eau du milieu réactionnel récupérée dans le Dean Stark.



Une fois anhydre, 0,1 mole de 4-chlorobenzophénone est dissoute dans 150 mL de toluène anhydre et additionnée goutte-à-goutte en maintenant le reflux. Le toluène est progressivement éliminé du milieu réactionnel via le Dean Stark et nous laissons alors chauffer à reflux pendant une heure.

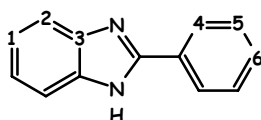


Une fois le mélange refroidi, nous le versons dans 0,5 L d'eau distillée. Le précipité obtenu est plusieurs fois lavé à l'eau puis mis à sécher sur fritté N°4. Le solide récupéré est recristallisé dans 80 mL d'éthanol absolu et laissé à refroidir toute une nuit. Après filtration, il est enfin lavé avec un minimum d'éthanol absolu et séché 60 h dans une étuve à 60°C. Le rendement molaire est compris entre 70 et 85%.

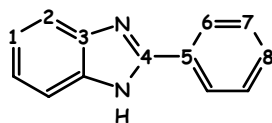
Déplacements chimiques des spectres RMN de l'EC sulfonée

L'analyse au premier ordre est difficile. La disparition du singlet dû aux protons H<sub>1</sub> de l'EC permet de confirmer la sulfonation. Nous vérifions aussi la cohérence des spectres du produit avec les spectres de l'EC de départ. Le taux de sulfonation est de 1.

### I<sub>1</sub><sup>6</sup> Déplacements chimiques des spectres RMN de la phénylbenzimidazole

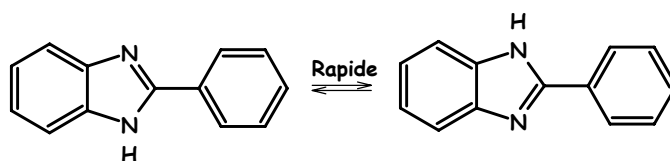


RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO/DMSO : 2,49 ppm) : 7,19 ppm (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub>=5,7 Hz, H<sub>1</sub>), 7,4-7,7 ppm (m, 5H, <sup>4</sup>J<sub>4-6</sub>=1,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>1-2</sub>=2,8 Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 8,16 ppm (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>4-5</sub>=7,6 Hz, H<sub>4</sub>).



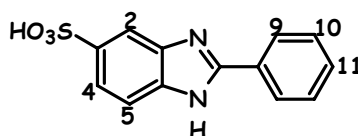
RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}/\text{DMSO}$  : 2,49 ppm) : 118,85 ppm ( $2\text{C}_2$ ), 126,4 ppm ( $2\text{C}_1$ ), 128,9 ppm ( $2\text{C}_6$ ), 130,1 ppm ( $\text{C}_8$ ), 135 ppm ( $2\text{C}_3$ ), 144 ppm ( $\text{C}_5$ ), 151,1 ppm ( $\text{C}_4$ ).

A première vue, la phénylbenzimidazole n'admet pas d'axe de symétrie mais en considérant l'équilibre suivant :



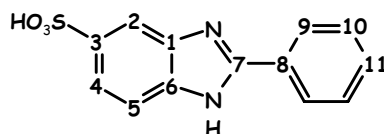
Il apparaît que l'axe longitudinal est un axe de symétrie, comme les spectres RMN le confirment, par délocalisation de la double liaison du cycle azoté.

- Déplacements chimiques des spectres RMN de la phénylbenzimidazole sulfonée



Les déplacements chimiques des protons du noyau aromatique sont symétriques. RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}/\text{DMSO}$  : 2,49 ppm) : 7,65-7,85 ppm (m, 5H,  $^3\text{J}_{9-10}=7,3$  Hz,  $^4\text{J}_{9-11}=2,2$  Hz,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{11}$ ), 7,96 ppm (s, 1H,  $^4\text{J}_{2-4}=2,2$  Hz,  $\text{H}_1$ ), 8,18 ppm (d, 2H,  $\text{H}_9$ ).

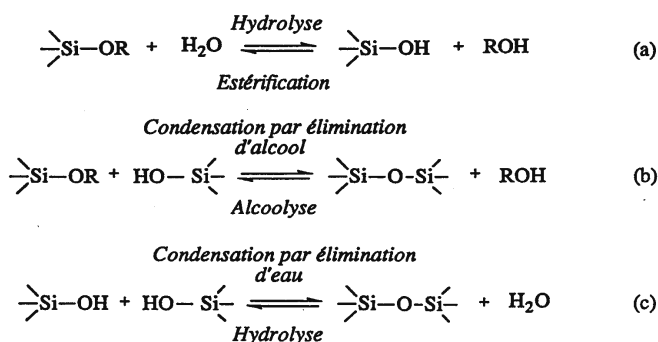
La sulfonation s'effectue en position 3 (ou 4) avec l'apparition du singulet 2, la disparition du signal de 3 (ou 4) et le déplacement du signal de 4 (ou 3).



RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}/\text{DMSO}$  : 2,49 ppm) : 110,87 ppm ( $\text{C}_2$ ), 113,52 ppm ( $\text{C}_5$ ), 123,98 ppm ( $\text{C}_3$ ), 127,91 ppm ( $2\text{C}_{10}$ ), 129,73 ppm ( $2\text{C}_9$ ), 131,39 ppm ( $\text{C}_{11}$ ), 132 ppm ( $\text{C}_4$ ), 132,2 ppm ( $2\text{C}_1$ ), 146,45 ppm ( $\text{C}_8$ ), 149,93 ppm ( $\text{C}_7$ ).

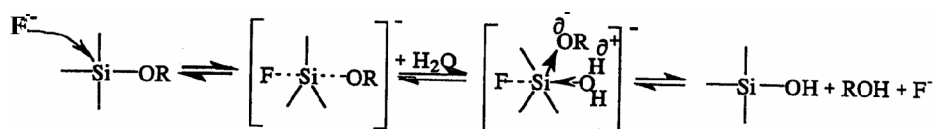
## I<sub>2</sub> Synthèse de polyélectrolytes à base de polysiloxanes

La synthèse de gel de silice peut se faire à partir de solutions aqueuses ou organiques. Les solutions alcooliques sont généralement adoptées pour les synthèses à partir d'alcoxy, ceux-ci n'étant pas solubles dans l'eau. Nous nous placerons pour la suite dans ce cas. Trois réactions réversibles sont responsables de la formation et de la croissance des particules du sol à partir des alcoxy de départ :



La réaction de condensation par élimination d'eau (c) est plus rapide que celle par élimination d'alcool (b), sauf dans le cas de solutions très sous stœchiométriques en eau. En milieu acide cette différence de réactivité entre (c) et (b) diminue au cours de la polycondensation.

L'hydrolyse et la condensation sont des réactions de substitution nucléophile sur l'atome de silicium. Nous avons utilisé les ions fluorures comme catalyseur de ces réactions. Leur action passe par la formation d'un intermédiaire pentavalent, avant la seconde étape d'attaque nucléophile de l'eau sur le silicium, dans le cas d'une hydrolyse :



## I<sub>2</sub><sup>1</sup> Exemple de protocole expérimental utilisé pour la synthèse des copolymères BTES/ATES sulfoné

Différentes proportions ont été utilisées pour obtenir des copolymères BTES/ATES, 5, 10 et 15% en moles de ATES en utilisant 10<sup>-2</sup> moles de BTES. La synthèse débute par l'hydrolyse de la moitié des fonctions éthoxy. La polycondensation qui suit est catalysée par l'ion fluorure (F<sup>-</sup>). La solution de NH<sub>4</sub>F est obtenue en dissolvant 6 g de NH<sub>4</sub>F dans 100 mL de méthanol. Après agitation à température ambiante pendant 3 h, l'excédent de NH<sub>4</sub>F est filtré. La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 48 h au cours desquelles le polymère précipite. Ce dernier est redissous dans le dichlorométhane et la solution est filtrée pour éliminer le NH<sub>4</sub>F résiduel. Le dichlorométhane et le méthanol sont éliminés par évaporation. Le copolymère obtenu est séché et la polycondensation achevée durant 48 h à 60°C. Le copolymère est redissous dans le dichlorométhane et les hydroxyles non condensés sont fixés en ajoutant 10<sup>-3</sup> moles de chlorotriméthylsilane (CITMS). Les copolymères obtenus sont caractérisés par SEC dans le THF, les masses molaires étant évaluées en équivalent polystyrène (Tableau F<sub>1</sub>).

**Tableau F<sub>1</sub> : Masses molaires de copolymères BTES/ATES.**

Echantillons	BTES/ATES(10%)	BTES/ATES(15%)
$\overline{M}_w / g \cdot mol^{-1}$	1900	3040
$\overline{M}_n / g \cdot mol^{-1}$	1500	2100
$I_p$	1,26	1,45

Après purification et séchage (48 h à 60°C), le copolymère est redissous dans le dichloroéthane en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon. La sulfonation du copolymère se fait avec le triméthylsilylchlorosulfonate, dans une proportion de 2 mol·kg<sup>-1</sup> de copolymère, en boîte à gants durant 12 h sous agitation et à température ambiante. Les fonctions triméthylsilylsulfonates sont hydrolysées en sulfonates à l'air durant 48 h. Une fois purifié, une solution à 50% en masse du copolymère sulfoné dans du dichloroéthane est introduite dans le silicium microporeux avec une goutte de 10 µL par capillarité. Cette solution contient 10<sup>-3</sup> mol d'Irgacure 1959 de CIBA, photoamorceur ayant sa zone d'extinction autour de 275 nm et une mole de 1,7-octadiène pour deux moles de ATES. Le copolymère est ainsi réticulé par voie radicalaire amorcée photochimiquement. La réticulation se fait sous UV et argon durant 10 min après avoir laissé partir une grande partie du solvant. Le système est ensuite mis 2 jours dans une étuve à 75°C. Le système ainsi obtenu est lavé dans de l'eau distillée durant 12 h.

## **I<sub>2</sub><sup>2</sup> Exemple de protocole expérimental utilisé pour la synthèse d'un copolymère BTES/OTMS sulfoné**

Différentes proportions ont été utilisées pour obtenir des copolymères BTES/OTMS, 5, 10 et 15% en moles de OTMS en utilisant 10<sup>-2</sup> moles de BTES. Le protocole est sensiblement le même que pour les copolymères ATES/BTES. Les copolymères obtenus sont caractérisés par SEC dans le THF, les masses molaires étant évaluées en équivalent polystyrène (Tableau F<sub>2</sub>).

**Tableau F<sub>2</sub> : Masses molaires de copolymères BTES/OTMS.**

Echantillons	BTES/OTMS(10%)	BTES/OTMS(15%)
$\overline{M}_w / g \cdot mol^{-1}$	4300	5760
$\overline{M}_n / g \cdot mol^{-1}$	2520	3140
$I_p$	1,70	1,84

Une fois purifié, une goutte de 10 µL de la solution à 50% en masse du copolymère sulfoné dans du dichloroéthane est introduite par capillarité dans le silicium microporeux. Cette solution contient 1 mole de peroxyde de dibenzoyl pour 4 moles de doubles liaisons, pour permettre la réticulation par voie radicalaire amorcée thermiquement. La réticulation est



conduite sous argon à 85°C pendant 12 h. Le système ainsi obtenu est lavé dans de l'eau distillée durant 12 h.

**I<sub>2</sub><sup>3</sup> Exemple de protocole expérimental utilisé pour la synthèse d'un copolymère benzyltriéthoxysilane/tétraéthoxysilane (BTES/TEOS) sulfoné.**

Une série d'échantillons, de composition initiale en moles  $\text{TEOS}_n\text{-BTES}_{(1-n)}$  (avec  $n = 0,1; 0,4$  et  $1$ ), a été synthétisée avec comme catalyseur  $\text{NH}_4\text{F}$  après l'hydrolyse de la moitié des fonctions éthoxy. Après 48 h de réaction à température ambiante, la solution surnageante a été éliminée. Le précipité a été repris dans le dichlorométhane. Dans le dichloroéthane, les échantillons à 0 et 20% de TEOS n'ont donné, à l'exception de  $\text{NH}_4\text{F}$ , aucun produit insoluble par contre 40% de produits insolubles a été obtenu pour les échantillons à 40% de TEOS. Pour ces derniers, les fractions insolubles ont été lavées au méthanol. La même méthode a été utilisée pour synthétiser l'homopolymère TEOS.

Deux échantillons de BTES/TEOS (60/40) ont été réalisés et diffèrent par le temps d'hydrolyse avant leur mélange. Pour l'échantillon A, les deux composants sont mélangés immédiatement après le début de l'hydrolyse, et pour le B l'hydrolyse est poursuivie environ 10 min. Les résultats par SEC dans le THF, les masses molaires étant en équivalent polystyrène, sont présentés dans le tableau F<sub>3</sub>. Le polyTEOS est insoluble dans le THF, ce qui a empêché la caractérisation de sa masse molaire. Sa  $T_g$  de 154,8°C, obtenue par DSC modulée, est logiquement élevée, les liaisons sont courtes et nous formons des germes de silice.

**Tableau F<sub>3</sub> : Masses molaires de copolymères BTES/TEOS.**

Echantillons	BTES/TEOS (90/10) sulfoné	BTES/TEOS (60/40) (A)	BTES/TEOS(60/40) (B)
$\overline{M}_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1490	2890	15540
$\overline{M}_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1260	2020	4460
$I_p$	1,18	1,43	3,49

Les hydrolyses séparées permettent une augmentation importante des masses associées à une dispersion importante des masses molaires. Après la polycondensation durant 48 h à 60°C dans l'étuve, les échantillons BTES/TEOS (90/10) et BTES/TEOS (60/40) ont été sulfonés avec l'acide chlorosulfonique, qui est introduit à 20% par rapport à BTES dans du dichlorométhane. Tous les produits ont précipité immédiatement dans le solvant.

Des solutions concentrées de BTES/TEOS 10% sulfonés dans différents bons solvants sont introduits dans la lumière du microporeux de silicium par capillarité en déposant une goutte de 10  $\mu\text{L}$ . Les systèmes ainsi obtenus sont laissés 1 h à l'air libre puis lavés dans de l'eau distillée durant 12 h. Pour le BTES/TEOS 40%, la copolymérisation en masse est faite direc-

tement dans la lumière du tube en mettant une goutte de 10  $\mu\text{L}$  du mélange réactionnel. Le protocole de sulfonation est le même que pour les copolymère ATEs/OTMS.

## II Techniques expérimentales

### II<sub>1</sub> Calorimétrie différentielle à balayage

Cette méthode permet d'analyser les variations d'enthalpie d'un échantillon par rapport à une référence, un creuset vide en général. Nous pouvons ainsi caractériser les températures de transition du 1<sup>er</sup> (fusion, réaction, recristallisation, autres changements de phase, etc.) et du 2<sup>nd</sup> ordre (transition vitreuse) ainsi que les quantités de chaleur échangées.

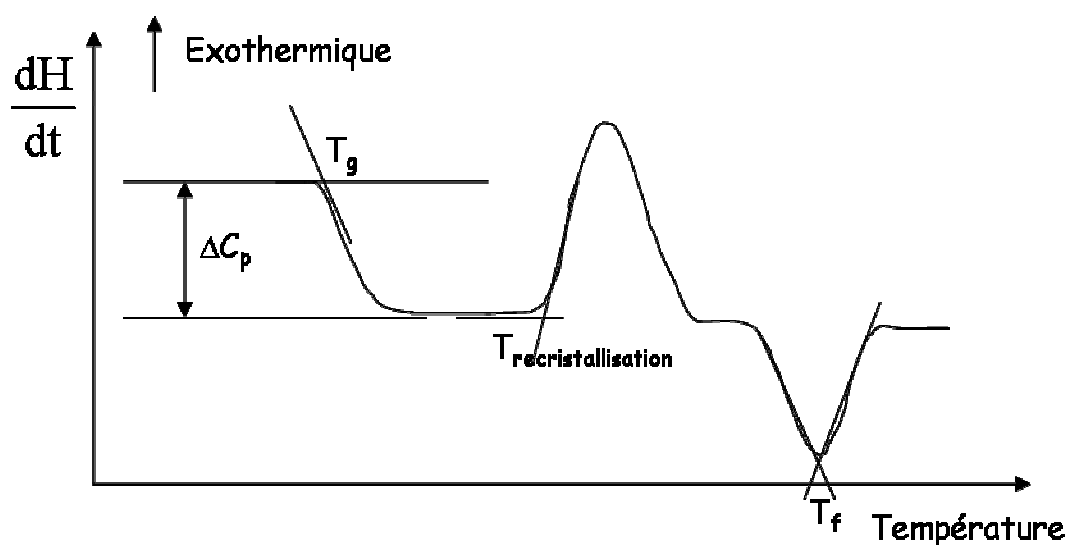


Figure F<sub>1</sub> : Exemple de thermogramme

Sur le thermogramme une transition vitreuse se traduit par un saut de la capacité calorifique,  $C_p$ , et les phénomènes de fusion ou/et de recristallisation par des pics dont l'aire est proportionnelle à la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

### II<sub>2</sub> Analyse enthalpique différentielle (DSC) couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG)

Par cette méthode, nous n'avons accès qu'au flux de chaleur total. L'appareil est un STA 409 de Netzsch. Les échantillons, de 10 à 20 mg, sont placés en creusets d'alumine ou éventuellement de platine si nous utilisons une tête plus sensible en DSC seule. Le four et le cryostat à azote liquide permettent de travailler de  $-100^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ . Les mesures sont effectuées en atmosphère d'hélium. Cette mesure peut être couplée à une analyse thermogravimétrique qui permet, à l'aide de la thermobalance, de suivre les variations de masse de l'échantillon, associées par exemple à une dégradation ou une évaporation de solvant. La vitesse de montée en température est de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

*Molécules modèles* : Les températures de fusion sont déterminées au sommet des endothermes. Les températures de début de dégradation et de sublimation sont obtenues par ATG à 10°C·min<sup>-1</sup> également.

## II<sub>3</sub> Analyse enthalpique différentielle modulée (MDSC)

Nous utilisons un DSC2920 CE de TA Instruments utilisable en mode modulé ou classique. Il est étalonné avec de l'indium pour déterminer le coefficient de cellule et donc avoir accès directement à l'enthalpie des phénomènes observés. Nous utilisons des capsules en aluminium serties pouvant être utilisées pour des liquides volatils en travaillant à suffisamment basse température. Les contacts capsule/plateforme et échantillon/capsule doivent être les meilleurs possibles afin d'optimiser les échanges thermiques. Nous utilisons dans ce sens des masses d'environ 2 mg pour que la modulation s'applique au maximum de matière. Les échantillons sont maintenus sous un balayage d'azote et le refroidissement est assuré par un courant d'azote liquide jusqu'à -150°C. La DSC modulée permet d'analyser des transitions complexes avec de meilleures sensibilité et résolution. Ces deux paramètres sont antagonistes en DSC classique où, pour gagner en sensibilité, nous augmentons la vitesse de chauffage ce qui diminue la résolution en température.

La variation de température suit une loi sinusoïdale de période  $\Delta t$  et d'amplitude  $\Delta T$  réglables, avec une rampe de température moyenne croissante ou décroissante définie.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T)$$

où  $\frac{dQ}{dt}$  est le flux de chaleur,  $\frac{dT}{dt}$  la vitesse de chauffage,  $C_p$  la chaleur spécifique de l'échantillon et  $f(t, T)$  une fonction régissant la réponse cinétique d'une transition. Le flux de chaleur total est donc constitué de deux composants :  $C_p \frac{dT}{dt}$  qui ne dépend que de la vitesse instantanée de chauffage et  $f(t, T)$  qui ne dépend que de la température absolue. La séparation de ces deux signaux est effectuée par transformée de Fourier. Nous pouvons ainsi séparer les contributions réversibles et irréversibles du flux de chaleur total. L'interprétation de transitions complexes est ainsi simplifiée. Par exemple, la relaxation enthalpique, phénomène endothermique qui, lors d'une transition vitreuse, peut se produire avec une amplitude variable suivant l'historique thermique de l'échantillon, peut masquer la transition vitreuse et apparaître comme une fusion. Les flux de chaleur réversibles permettent de caractériser les sauts de  $C_p$  de la transition vitreuse alors que les flux de chaleur irréversibles mettent en évidence les phénomènes de recristallisation ou de relaxation, et d'une manière générale tous les processus cinétiques.

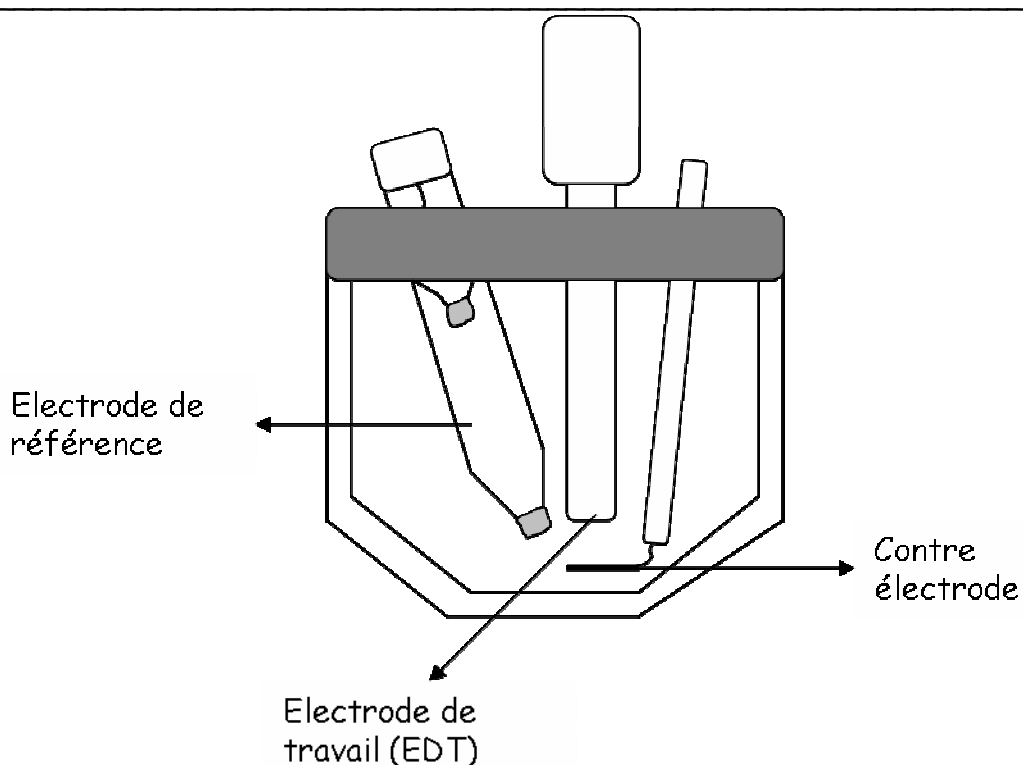
Nous pouvons fixer une rampe de température (vitesse moyenne de chauffage) et choisir les paramètres  $\Delta t$  et  $\Delta T$  tels que, lors des oscillations sinusoïdales, la température soit toujours croissante. Ce chauffage exclusif est important lors de l'étude des phénomènes de fusion. Une diminution de la température via des oscillations trop fortes peut engendrer des phénomènes de recristallisation.

La possibilité de définir une vitesse de montée en température instantanée et moyenne permet d'améliorer la résolution et la sensibilité. Une montée en température instantanée plus élevée (augmentation de  $\Delta T$ ) permet un gain en sensibilité, alors qu'une montée en température moyenne relativement faible permet de maintenir une bonne résolution. Généralement une amplitude de  $\pm 1^\circ\text{C}$  convient. Si la transition vitreuse est trop faible, cette amplitude peut être augmentée.  $\Delta t$  doit être compris entre 10 et 100 s et doit être suffisamment longue pour que le transfert de chaleur puisse se faire, mais assez courte pour que plusieurs cycles de modulation (4 cycles minimum) soient réalisés pendant une transition. Une période de 60 s est généralement utilisée. Une rampe de température moyenne conseillée est de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  mais elle peut être plus lente pour améliorer la résolution. Les conditions recommandées pour caractériser une transition vitreuse sont les suivantes :  $\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$  et  $\Delta t = 60\text{ s}$ , avec une vitesse moyenne pouvant aller jusqu'à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour l'étude des phénomènes de fusion, nous utilisons un chauffage exclusif qui impose  $\Delta t$  suivant le couple ( $\Delta T$ , vitesse moyenne) choisi. La vitesse de montée peut être également conditionnée par le besoin d'être stable à très basse température ( $-140^\circ\text{C}$ ). En effet, la stabilisation des sinusoides demande un temps voisin de 10 min quelle que soit la vitesse de chauffage.

*Molécules modèles* : Les températures de transition vitreuse sont obtenues à  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  avec des oscillations d'amplitudes de  $\pm 1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et de période 60 s, la valeur est prise au point d'inflexion de la transition du second ordre. Les températures de fusion sont prises au minimum des endothermes.

## II<sub>4</sub> Etude électrochimique

Les études électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à double paroi, reliée à un bain thermostaté. Le sulfolane et l'acétonitrile étaient distillés au préalable. Nous vérifions la pureté du sulfolane et sa teneur en eau par RMN  $^1\text{H}$ . L'acétonitrile est stocké sur un tamis moléculaire 3 Å. Le TEAP est séché sous vide. Le montage électrochimique est à trois électrodes :



- une électrode de travail à disque tournant en platine de 2 mm de diamètre,
- une contre électrode carrée de 1 cm<sup>2</sup> en platine,
- et une électrode de référence composée de deux compartiments, un fil d'argent trempant dans une solution de TEAP à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> + 10 mmol·L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> dans l'acétonitrile relié par un verre fritté à une allonge avec une solution de TEAP à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> dans l'acétonitrile elle-même équipée d'un verre fritté plongeant dans la solution à étudier.



Pour s'affranchir des éventuelles influences électriques environnantes, la cellule a été placée dans une cage de Faraday.

Nous pouvons ramener nos résultats à des références telles que l'électrode au calomel saturée (ECS), l'électrode normale à hydrogène (ENH) ou l'électrode standard à hydrogène (ESH) à l'aide des potentiels donnés par Pavlishchuk et Addisson<sup>193,195</sup> aux potentiels de jonction près :

$$E/\text{mV vs. ENH} = E/\text{mV vs. ANE2} + 543 \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$$

$$E/\text{mV vs. ECS} = E/\text{mV vs. ANE2} + 291 \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$$

Nous pouvons ainsi avoir des potentiels par rapport à des références plus courantes.

## II<sub>5</sub> Viscosimétrie capillaire

Les viscosimétries sont effectuées avec un viscosimètre Schött Geräte AVS 310 équipé d'un tube capillaire d'Ubbelohde à une température de  $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  à l'aide d'un bain thermostaté CT 50. Le solvant utilisé est une solution de NaI à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le DMF pour "écranter" les fonctions ioniques des polymères caractérisés. La concentration maximum de polymère utilisée est  $C = 8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les concentrations utilisées sont  $C/8$ ,  $C/4$ ,  $C/2$  et  $C$  de la plus diluée à la plus concentrée.

## II<sub>6</sub> Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière

Le banc de mesures couplées comprend dans le sens de parcours du solvant :

- une réserve de solvant filtré sur des filtres en PTFE à  $0,45 \mu\text{m}$ ,
- un dégazeur Gastorr 152 (Flow de Sopares) qui dégaze en continue le solvant à travers des capillaires perméables aux gaz entourés d'un volume en dépression,
- une pompe Intelligent Pump 301 (Flow de Sopares) assurant un débit constant. Elle s'autorégule en fonction des débits amont et aval et s'arrête par exemple en cas de coup de bélier.
- une vanne d'injection 4 voies VICI avec une boucle Rheodyne de 100 mL,
- une vanne 8 voies VICI avec une boucle Rheodyne de 1 mL qui permet la détermination du  $dn/dC$ ,
- un jeu de 3 colonnes Shodex, une précolonne GPC KD-GS, une colonne GPC KD-806 M S (limite d'exclusion :  $5 \cdot 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $10^4$  plateaux pour 30 cm de colonne) et une colonne GPC KD-804 S limite d'exclusion :  $5 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $1,6 \cdot 10^4$  plateaux pour 30 cm de colonne),
- un photogoniométriseur DAWN EOS de Wyatt Technology,

- Un réfractomètre différentiel RI 2000 de Sopares qui fonctionne en lumière blanche.

Nous utilisons le DMF comme solvant avec un débit de  $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Des solutions de l'ordre de  $3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  dans le DMF sont réalisées puis filtrées sur des filtres en PTFE de  $0,45 \mu\text{m}$  de porosité afin d'éliminer les impuretés et les microgels présents dans la solution. Les colonnes sont maintenues à  $40^\circ\text{C}$  avec une système Croco-cil™ de Sopares et permettent de séparer les chaînes de polymère de masses molaires différentes suivant le principe de la chromatographie d'exclusion stérique. Le réfractomètre différentiel permet de mesurer la différence d'indice de réfraction entre le solvant étalon et la solution étudiée. Les données sont traitées avec le logiciel Astra 4.90.07 de Wyatt Technology.

- Principe de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La technique repose sur la séparation des chaînes polymères par effet stérique. Le polymère est élué par un solvant et passe sur un jeu de colonnes contenant un matériau poreux. Tandis que les molécules de faible masse molaire peuvent pénétrer dans la porosité de la phase stationnaire, et voient ainsi le chemin à parcourir pour sortir de la colonne s'allonger, celles de plus haute masse molaire ont un chemin plus court à parcourir. Peu à peu les petites molécules sont, sous l'effet de la pression, délogées des pores. Les chaînes sont repérées en sortie par les variations de l'indice de réfraction du milieu. Il est ainsi possible de définir un temps d'élution caractéristique de la masse molaire des chaînes et, en choisissant un jeu de colonnes adéquat de porosités différentes, de séparer un large éventail de masses molaires. Un chromatogramme est alors obtenu, sur lequel chaque produit est représenté par un pic dont la largeur est liée à la dispersion des masses au sein du polymère. Après calcul, il est ainsi possible de déterminer les masses molaires en masse et en nombre  $\overline{M}_w$  et  $\overline{M}_n$  ainsi que l'indice de polymolécularité  $I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$  caractéristique de l'homogénéité en masse molaire du polymère.

Pour des solutions diluées, la différence d'indice est proportionnelle à la concentration en polymère dans le solvant :

$$n - n_0 = C \frac{dn}{dC}$$

avec  $n$  l'indice de réfraction de la solution à étudier,  $n_0$  l'indice de réfraction du solvant pur,  $C$  la concentration en polymère dans le solvant et  $dn/dC$ , l'incrément d'indice de réfraction en fonction de la concentration. Ce dernier dépend de la température, de la pression dans la cellule de mesure, du solvant et de la longueur d'onde du réfractomètre utilisé. Il est nécessaire de connaître avec précision ce coefficient pour minimiser l'erreur sur la détermination des

masses molaires. Le  $dn/dC$  est obtenu en partant d'une solution mère à environ  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  obtenue de façon précise puis par dilution successive. Nous effectuons des injections successives en diluant la solution mère avec la boucle de 1 mL directement dans le réfractomètre en sautant les colonnes et le photogoniodiffusomètre grâce à la vanne 8 voies. Le débit utilisé est de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le  $dn/dC$  est intrinsèque pour un couple solvant/polymère dans des conditions données. Pour les polysulfones Radel<sup>®</sup> sulfonés, nous avons utilisé un sel pour "écranter" les fonctions ioniques, NaI à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le  $dn/dC$  doit donc être calculé pour chaque taux de sulfonation. Le  $dn/dC$  évolue peu pour notre famille de polysulfones sulfonés. Nous avons trouvé les  $dn/dC$  suivants :

$$\frac{dn}{dC}(30^\circ\text{C}, \text{Radel}^{\text{R}}, \text{DMF}/0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaI}) = 0,197 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$\frac{dn}{dC}(30^\circ\text{C}, \text{Radel}^{\text{R}} \text{ sulfoné sous forme sodée}, \text{DMF}/0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaI}) = 0,147 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$$

- Principe de la diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière est basée sur les interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Pour des petites particules ayant un diamètre inférieur à  $1/20$  de la longueur d'onde incidente ( $\lambda_0=690 \text{ nm}$  dans notre cas), l'intensité de la lumière diffusée est indépendante de l'angle à laquelle elle est observée. Pour des particules plus grosses, l'intensité diffusée à un angle  $\alpha$  est différente de l'intensité diffusée à un angle  $\beta$ . En supposant que la concentration en polymère dans la cellule de diffusion de la lumière est faible, la relation suivante peut être établie entre l'intensité de la lumière diffuse ( $R_\theta$ ) et la masse molaire moyenne en masse de la fraction de polymère contenue dans la cellule de mesure à l'instant  $t$  ( $\overline{M}_w$ ) :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)} \left( \frac{1}{\overline{M}_w} + 2 \cdot A_2 \cdot C + \dots \right) \cdot P(\theta) \text{ avec } P(\theta) = 1 + \frac{1}{3} \cdot \left( \frac{4 \cdot \pi}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)^2 \cdot R_g^2$$

avec  $K$ , la constante de diffusion de la lumière qui dépend de  $\lambda_0$ ,  $n_0$  et du  $dn/dC$ .  $C$  est la concentration,  $R_g$  le rayon de giration,  $\theta$  l'angle auquel est mesurée  $R_\theta$  et  $\lambda_0$  la longueur d'onde de la lumière diffusée par diffusion "élastique" sur l'échantillon. En représentant  $\frac{KC}{R_\theta}$  en fonction de  $\left( \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)^2$  (Diagramme de Zimm), on obtient deux séries de droites les unes correspondant à un même angle et les autres à une même concentration. Le tracé des droites extrapolées à  $C=0$  et  $\theta=0$  permet de remonter à leur intersection commune avec l'ordonnée correspondant à  $1/\overline{M}_w$ . La droite extrapolée à  $C=0$  caractérise la fonction de diffusion  $P(\theta)$ . En



divisant la pente initiale de l'extrapolation à  $C=0$  par la valeur de l'intersection à l'ordonnée, on peut déterminer le carré du rayon de giration.

En combinant une technique de séparation avec une technique de détermination absolue des masses molaires, il est alors possible de déterminer la distribution de masses molaires. La diffusion de la lumière permet de faire des mesures en continue. Pour chaque fraction exclue, la masse molaire et le rayon de giration sont déterminés en valeur absolue.

## II<sub>7</sub> Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations sont réalisées avec un microscope à balayage LEO équipé d'un canon classique à filament de tungstène. Elles sont couplées à de l'analyse élémentaire par spectroscopie X à sélection d'énergie (EDS).

## II<sub>8</sub> Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une généralisation de la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm. L'impédance d'un circuit électrique s'écrit :

$$Z = \frac{U}{I}$$

Techniquement, nous réalisons les mesures d'impédance en appliquant une tension sinusoïdale de faible amplitude (quelques dizaines de millivolts) à une cellule électrochimique, autour de sa tension d'équilibre afin de rester dans un domaine de linéarité de la réponse. Pour un système linéaire, une excitation à la fréquence  $f$  ( $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ ) donne une réponse à cette même fréquence et seulement à cette fréquence. Il n'y a donc pas apparition d'harmoniques. La réponse que nous mesurons est une réponse en courant. L'amplitude du courant ainsi que le déphasage permettent de remonter aux composantes réelles et imaginaires de l'impédance.

Nous pouvons alors représenter le graphe de l'impédance du système dans le plan de Nyquist des électrochimistes, c'est-à-dire la partie réelle de l'impédance en abscisse et l'opposé de la partie imaginaire en ordonnée. La figure suivante présente le diagramme d'impédance complexe dans le plan de Nyquist pour le cas d'un système, électrodes bloquantes/électrolyte parfaitement homogène (relativement peu conducteur) avec un contact parfait avec les électrodes, et son circuit équivalent associé.

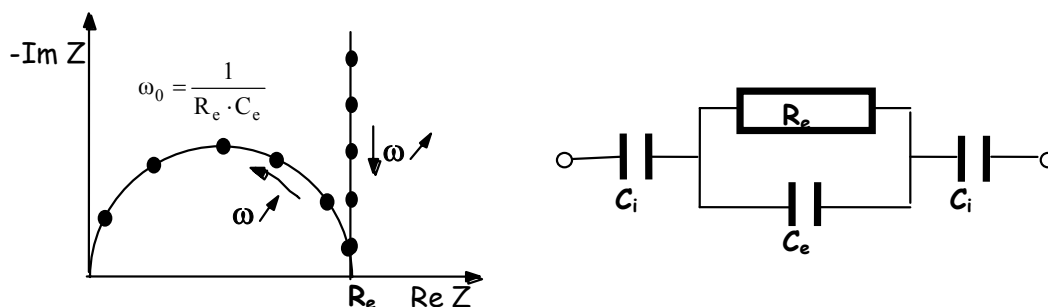


Figure F2: Circuit équivalent et représentation dans le plan complexe d'une cellule électrochimique idéale à électrodes bloquantes.

L'impédance de l'électrolyte est  $Z(\omega) = \frac{R_e}{1 + j\omega R_e C_e}$  et se traduit par un demi-cercle. L'impédance totale du système est  $Z(\omega) = \frac{R_e}{1 + j\omega R_e C_e} + \frac{2}{j\omega C_i}$ .  $R_e$  est la résistance de l'électrolyte et  $C_e$  peut être attribuée à la relaxation des espèces présentes dans l'électrolyte. En l'absence de transfert électrochimique, les interfaces sont assimilables à deux capacités  $C_i$ . La valeur de la résistance  $R_e$  peut être obtenue soit par extrapolation du demi-cercle soit de la partie verticale représentative de la réponse aux interfaces. Dans nos cas et dans le domaine de fréquences utilisé, nous observons une fin de demi-cercle suivi à basse fréquence d'une partie verticale caractéristique du caractère bloquant des électrodes. Les spectres obtenus ont une allure comprise entre ces deux extrêmes.

A partir de  $R_e$ , nous remontons à la conductivité de l'électrolyte par  $\sigma_e = \frac{e}{R_e \cdot S}$ ,  $e$  et  $S$  étant respectivement l'espace interélectrode et la surface de contact avec les électrodes. Nous avons aussi  $C_e = \epsilon_r \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot S}{e}$  (au sommet du demi-cercle) car à la fréquence de coupure,  $R_e \cdot C_e \cdot \omega_0 = 1$ . Nous pouvons ainsi remonter à la permittivité de la membrane selon les conditions climatiques. Cela suppose d'avoir un demi-cercle ou de trouver un modèle suffisamment fiable pour l'extraire de l'impédance totale.

---

## Conclusion générale

Les travaux présentés contribuent au développement de polyélectrolytes pour piles à combustibles à membrane échangeuse de proton et de deux méthodes de caractérisations l'une en amont, l'étude des molécules modèles, et l'autre en aval, les mesures de conductivité, du processus complet de réalisation. Ces évolutions sont complémentaires et nous pensons avoir forgé des outils qui permettront de comparer et sélectionner les actuels et futurs ionomères utilisables en pile.

Les molécules modèles permettent d'amplifier les réponses à des sollicitations électrochimiques ou thermiques. En ce sens, elles sont représentatives d'un vieillissement accéléré.

L'optimisation du protocole de sulfonation des polysulfones a permis de mieux maîtriser les coupures de chaînes mises en évidence par viscosimétrie capillaire. Cette caractérisation des masses molaires permet de prévoir les pertes de propriétés mécaniques de la membrane avant le test en pile.

La fonctionnalisation de silicium microporeux a engendré une nouvelle famille de systèmes électrolytiques. Différents systèmes ont été validés jusqu'au test en pile. La réalisation la plus originale est le greffage de fonctions ioniques sur la surface des pores. Cette dernière voie bien que non optimisée permet d'envisager un grand nombre de configurations de micropiles.

Enfin les mesures de conductivité ont apporté un éclairage nouveau sur une caractérisation très utilisée mais qui aboutit dans le cas des membranes pour piles à combustible à des valeurs dispersées et contradictoires. Le système de mesure mis au point nous a permis d'obtenir des valeurs de conductivité dans une large gamme climatique de 10 à 95°C et de 10 à 100% d'humidité relative et ce avec une incertitude réduite jusqu'à 30%. Ces résultats, au-delà de leur fiabilité, restent une mine d'informations sur le comportement d'une membrane.

Tout au long des programmes, les recherches sur la mise au point d'outils de caractérisation ont évolué en parallèle des progrès réalisés sur les matériaux. Le but étant que, tout au long de l'axe linéaire de réalisation d'une membrane et de ses caractérisations, les étapes circulaires élémentaires restent les plus brèves possibles.



# **Bibliographie**



---

## Bibliographie

1. P. Curlier, J.-L. Bergamasco, T. Pichonat, M. Maréchal, B. Gauthier-Manuel et J.-Y. Sanchez. Microfuel cells for use particularly in portable electronic devices and telecommunications devices. US2004197613. 7 octobre 2004
2. J.-L. Bergamasco, X. Boutin, B. Gauthier-Manuel, M. Maréchal, T. Pichonat et J.-Y. Sanchez. Micropiles à combustible destinées particulièrement aux dispositifs électroniques portables et aux dispositifs de télécommunications. PCT fr04/000830. 2 avril 2004
3. Q. Guo, P.N. Pintauro, H. Tang et S. O'connor. Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 1999, 154, 175-181
4. T. Lehtinen, G. Sundholm, S. Holmberg, F. Sundholm, P. Bjornbom et M. Bursell. Electrochemical characterization of PVDF-based proton conducting membranes for fuel cells. *Electrochimica Acta*. 1998, 43(12-13), 1881-1890
5. O. Savadogo. Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolytes membranes for fuel cell systems. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 1998, 1, 47-66
6. C.A. Edmondson et J.J. Fontanella. Free volume and percolation in S-SEBS and fluorocarbon proton conducting membranes. *Solid States Ionics*. 2002, 152-153, 355-361
7. C. Poinsignon, I. Amodio, D. Foscallo et J.-Y. Sanchez. Low cost filled thermostable ionomer membrane for PEMFC. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1999, 548, 307-312
8. J.-H. Chang, J.-H. Park, G.-G. Park, C.-S. Kim et O.O. Park. Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials. *Journal of Power Sources*. 2003, 124, 18-25
9. D.H. Jung, S.Y. Cho et D.H. Peck. Preparation and performance of a Nafion®/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2003, 118, 205-211
10. J.-D. Kim et I. Honma. Proton conducting polydimethylsiloxane/zirconium oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid. *Electrochimica Acta*. 2003, 48, 3633-3638
11. R.A. Vargas, V.H. Zapata, E. Matallana et M.A. Vargas. More thermal studies on the PVOH/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O solid proton conductor gels. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 1699-1702
12. S. Li et M. Liu. Synthesis and conductivity of proton-electrolyte membranes based on hybrid inorganic-organic copolymers. *Electrochimica Acta*. 2003, 48, 4271-4276
13. K. Tadanaga, H. Yoshida, A. Matsuda, T. Minami et M. Tatsumisago. Inorganic-organic hybrid films from 3-glycidopropyltrimethoxysilane and orthophosphoric acid for medium temperature fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 2003, 5, 644-646
14. Y.S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T.A. Zawodzinski et J.E. McGrath. Fabrication and characterization of heteropolyacid (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. 2003, 212, 263-282

15. B. Tazi et O. Savadogo. Effect of Various Heteropolyacids (HPAs) on the Characteristics of Nafion®-HPAs Membranes and their H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Polymer Electrolyte Fuel cell Parameters. *Journal of the Materials for Electrochemical Systems*. 2001, 4, 187-196
16. S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhaileko et G.P. Robertson. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolacids for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. 2000, 1734, 17-34
17. R. He, Q. Li, G. Xiao et N.J. Bjerrum. Proton conductivity of phosphoric acid doped poly-benzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *Journal of Membrane Science*. 2003, 226, 169-184
18. J.A. Asensio, S. Borros et P. Gomez-Romero. Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved materials for proton-exchange membranes and PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 2003, 5, 967-972
19. B. Tazi et O. Savadogo. Parameters of PEM fuel-cells based on new membranes fabricated from Nafion<sup>®</sup>, silicotungstic acid and thiophene. *Electrochimica Acta*. 2000, 45, 4329-4339
20. P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinson et J.-Y. Sanchez. Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid. *Journal of Membrane Science*. 2001, 185, 59-71
21. B. Baradie, C. Poinson et J.-Y. Sanchez. Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell. *Journal of Power Sources*. 1998, 74, 8-16
22. J.-C. P. Gabriel, F. Camerel, P. Batail, B. J. Lemaire, P. Davidson et H. Desvaux. Une phase cristal liquide lamellaire constituée de nano-feuillets, covalents et minéraux. *Lettre des sciences chimiques*. 2003, 78, 18-20
23. B. Bonnet, D.J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio et E. Ramunni. Hybrid organic-ionorganic membranes for a medium temperature fuel cell. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000, 3, 87-92
24. K. Yoshiji. Lowly ion-releasing thermoplastic resin composition. EP04110352. 10 avril 1992
25. P. Schutz et J. Kjer. Materials for medium temperature solid state fuel cells. *Extend Abstracts Fall Meeting, Honolulu*. 18-23 octobre 1987, 87(2), 248-249
26. M. Wakizoe, O.A. Velev et S. Srinivasan. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes. *Electrochimica Acta*. 1995, 40(3), 335-344
27. R.E. Fernandez. Perfluorinated ionomers. in *Polymer Data Handbook*. O.U. Press. 1999, p. 233
28. J. Halim, F.N. Büchi, O. Haas, M. Stamm et G.G. Scherer. Characterization of perfluoro-sulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle X-ray scattering. *Electrochimica Acta*. 1994, 38, 1303-1307
29. DuPont. Nafion® Membranes NE-112, NE-1135, NE-115, NE-117. Fiche d'information produit NAE101. Oct 2000. 1-4
30. Aldrich. Nafion® Resins. Bulletin technique d'information n° AL-163.



31. S.H.D. Almeida et Y. Kawano. Thermal behaviour of Nafion membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1999, 58, 569-577
32. DuPont. Nafion® Membranes NR-111, NR-112. Fiche d'information produit NAE201. Nov 2001. 1-5
33. P.J. James, P.J. Elliott, T.J. McMaster, J.M. Newton, A.M.S. Elliott, S. Hanna et M.J. Miles. Hydration of Nafion<sup>R</sup> studied by AFM and X-ray scattering. *Journal of Materials Science*. 2000, 35, 5111-5119
34. N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe et M. Yoshitake. Characterization of Flemion membranes for PEFC. *Electrochimica Acta*. 1998, 43(24), 3749-3754
35. J.J. Summer, S.E. Creager, J.J. Ma et D.D. Desmarteau. Proton Conductivity in Nafion 117 and in a Novel Bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide Ionomer Membrane. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998, 145(1), 107-110
36. V.I. Basura, P.D. Beattie et S. Holdcroft. Solid-state electrochemical oxygen reduction at Pt|Nafion<sup>R</sup>117 and Pt|BAM3G<sup>TM</sup>407 interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998, 458, 1-5
37. C. Stone, A.E. Steck et J. Wei. Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion-exchange membranes formed therefrom. US005773480A. 30 juin 1998
38. C. Stone, T.S. Daynard, L.-H. Hu, C. Mah et A.E. Steck. Phosphonic acid functionalized proton exchange membranes for PEM fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000, 3, 43-50
39. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer et R. Mülhaupt. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies. *Journal of Membrane Science*. 1993, 83, 211-220
40. M.-S. Kang, Y.-J. Choi et I.-J. Choi. Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2003, 216, 39-53
41. F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski et J.E. McGrath. Direct polymerisation of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2002, 197, 231-242
42. R.W. Kopitzke, C.A. Linkous et G.L. Nelson. Thermal stability of high temperature polymers and their sulfonated derivatives under inert and saturated vapour conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, 67, 335-344
43. C.A. Linkous, H.R. Anderson, R.W. Kopitzke et G.L. Nelson. Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures. *International Journal for Hydrogen Energy*. 1998, 23(7), 525-529
44. J. Benavente, J.M. Garcia et R. Riley. Sulfonated poly(ether sulfones) Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*. 2000, 175, 43-52
45. G. Maier, C.-K. Shin et G. Scherer. Sulpho-Pendant Poly(ether ketone)s for Solid Polymer Electrolyte Membranes. 1<sup>st</sup> European PEFC Forum. Lucerne/Switzerland. 2001, 193-202

46. L.E. Karlsson et P. Jannasch. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones. *Journal of Membrane Science*. 2004, 230, 61-71
47. R. Mohr, V. Kudela, J. Schauer et K. Richau. Comparison of different cells for resistance determination of freely standing polymer membranes developed for direct methanol fuel cell (DMFC) applications. *Desalination*. 2002, 147, 191-196
48. K. Richau, V. Kudela, J. Schauer et R. Mohr. Electrochemical Characterization of Ionically Conductive Polymer Membranes. *Macromolecular Symposium*. 2002, 188, 73-89
49. B. Lafitte, L.E. Karlsson et P. Jannasch. Sulfophenylation of Polysulfones for Proton-Conducting Fuel Cell Membranes. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002, 23, 896-900
50. B. Bauer, D.J. Jones, J. Rozière, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, S. Besse et E. Ramunni. Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000, 3, 93-98
51. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui et N. Ogata. Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene). *Solid States Ionics*. 1998, 106, 219-225
52. E. Drioli, A. Regina, M. Casiola, A. Casiola, A. Oliveti, F. Trotta et T. Massari. Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. 2004, 228, 139-148
53. J.-M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa et N. Ogata. Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells. *Solid States Ionics*. 2002, 147, 189-194
54. Y. Yin, J. Fang, Y. Cui, K. Tanaka, H. Kita et K.-I. Okamoto. Synthesis, proton conductivity and methanol permeability of a novel sulfonated polyimide from 3-(2'-4'-diaminophenoxy)propane sulfonic acid. *Polymer*. 2003, 44, 4509-4518
55. E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier et M. Pineri. Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation  $H^+/M^{z+}$  by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane. *Journal of Membrane Science*. 1999, 160, 127-137
56. W. Essafi, G. Gebel et R. Mercier. Sulfonated Polyimide Ionomers : A structure Study. *Macromolecules*. 2004, 37, 1431-1440
57. K. Miyatake, H. Zhou et M. Watanabe. Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Fluorenyl Groups : Synthesis, Properties, and Branching Effect. *Macromolecules*. 2004, 37, 4956-4960
58. X. Zhou, J. Weston et E. Chalkova. High temperature transport properties of polyphosphazene membranes for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2003, 48, 2173-2180
59. R. Carter, R. Wycisk, H. Yoo et P.N. Pintauro. Blended Polyphosphazene/Polyacrylonitrile Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2002, 5(9), A195-A197

60. H. Allcock, M.A. Hofmann et C.M. Ambler. Phenyl phosphoric acid functionalized poly[aryloxyphosphazenes] as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2002, 201, 47-54
61. S. Jacob, S. Cochet, C. Poinsignon et M. Popall. Proton conducting inorganic-organic matrices based on sulfonyl- and styrene derivatives functionalized polycondensates via sol-gel processing. *Electrochimica Acta*. 2003, 48, 2181-2186
62. R.C.T. Slade et J.R. Varcoe. Proton conductivity in siloxane and ormosil ionomers prepared using mild sulfonation methodologies. *Solid States Ionics*. 2001, 145, 127-133
63. B. Smitha, S. Sridhar et A. Kahn. Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(acrylic acid) As Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Macromolecules*. 2004, 37, 2233-2239
64. J. Kerres et W. Cui. Mélanges constitués d'acides, de bases et de polymères, et leur utilisation dans des procédés à membrane. WO99/54389. 16 avril 1999
65. G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze et M.A. Vorotyntsev. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta*. 2000, 45, 2403-2421
66. S. Koter, P. Piotrowski et J. Kerres. Comparative investigations of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 1999, 153, 83-90
67. J.H. Kawakami, B. Bikson, G. Gotz et Y. Ozcayir. Membranes en polysulfone sulfoné à base de hexafluorobisphénol-A et procédé de séparation de fluides. EP 0 426 118 A2. 30 octobre 1990
68. R.A. Hann, D.R. Holmes et J.W. Smith. Membranes. EP 0 142 973 A2. 29 novembre 1984
69. E.C. Bellatoni et R.S. Loya. Membranes composites d'ultrafiltration. EP 0 596 411 A2. 28 octobre 1993
70. Foster-Miller, R.M. Formato, R.F. Kovar, P. Osenar et N. Landrau. Membranes composites d'électrolytes à polymères solides (MEPS). WO9910165. 28 août 1998
71. Y. Xin et S. Wang. An investigation of sulfonated polysulfone humidity-sensitive materials. *Sensors and Actuators A*. 1994, 40, 147-149
72. N.M. Sammes et R. Boersma. Small-scale fuel cells for residential applications. *Journal of Power Sources*. 2000, 86, 98-110
73. A.J. Appleby. Issues in fuel cell commercialization. *Journal of Power Sources*. 1996, 69, 153-176
74. A. Lloyd. Une centrale électrique dans votre sous-sol. *Pour la science*. 1999, (263), 44-47
75. P. Jannasch. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2003, 8, 96-102
76. J. Appleby. Le plein d'hydrogène, s'il vous plaît! *Pour la science*. 1999, 263, 38-42
77. G. Sattler. Fuel cells going on-board. *Journal of Power Sources*. 2000, 86, 61-67
78. B. Hohlein, P. Biedermann, T. Grube et R. Menzer. Fuel cell power trains for road traffic. *Journal of Power Sources*. 1999, 84, 203-213

- 
79. W.P. Teagan, J. Bentley et B. Barnett. Cost reductions of fuel cells for transport applications: fuel processing options. *Journal of Power Sources*. 1998, 71, 80-85
  80. R. Farhi. Une membrane polymère permet de tripler la durée des piles à combustible DMFC. 10 février 2004. N°305. [organic\\_mat@ml.labs.fujitsu.com](mailto:organic_mat@ml.labs.fujitsu.com)  
<http://pr.fujitsu.com/en/news/2004/01/26-1.html>. Source : Nikkei Weekly. 2 février 2004.
  81. O. Georgel. Une membrane électrolyte à haute performance. BE du SST de l'ambassade de France au Japon. 6 janvier 2004. N°300. Source : Nikkei Weekly. 29 décembre 2003.
  82. L.P. Jarvis, T.B. Atwater et P.J. Cygan. Fuel cell/electrochemical capacitor hybrid for intermittent high power applications. *Journal of Power Sources*. 1999, 79, 60-63
  83. P.B. Jones, J.B. Lakeman, G.O. Mepsted et J.M. Moore. A hybrid power source for pulse power applications. *Journal of Power Sources*. 1999, 80, 242-247
  84. R. O'hayre, D. Braithwaite, W. Hermann, S.-J. Lee, T. Fabian, S.-W. Cha, Y. Saito et F.B. Prinz. Development of portable fuel cell arrays with printed-circuit technology. *Journal of Power Sources*. 2003, 124, 459-472
  85. K. Shah, W.C. Shin et R.S. Besser. Novel microfabrication approaches for directly patterning PEM fuel cell membranes. *Journal of Power Sources*. 2003, 123, 172-181
  86. C. Dyer. Des piles à combustible pour les portables. *Pour la science*. 1999, 263, 48-51
  87. D. Browning, P. Jones et K. Packer. An investigation of hydrogen storage methods for fuel cell operation with man-portable equipment. *Journal of Power Sources*. 1997, 65, 187-195
  88. A. Heinzl, R. Nolte, K. Ledjeff-Hey et M. Zedda. Membrane fuel cells-concepts and system design. *Electrochimica Acta*. 1998, 43(24), 3817-3820
  89. A. Vigier. NE Asia 28 avril 2004. ADIT, BE du SST de l'Ambassade de France au Japon. 10 mai 2004. N°317.
  90. A.S. Arico, V. Baglio, P. Creti, A. Di-Blasi, V. Antonucci, J. Bruena, A. Chapotot, A. Bozzi et J. Schoemans. Investigation of ETFE-based polymer membranes as alternative electrolyte for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2003, 123, 107-115
  91. L. Jorissen, V. Goel, J. Kerres et J. Garche. New membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2002, 105, 267-273
  92. B. Hohlein, S. Vonandrian, T. Grube et R. Menzer. Critical assesement of power trains with fuel-cells systems and different fuels. *Journal of Power Sources*. 2000, 86, 243-249
  93. H. Jaesung, I.-S. Kim et K.-S. Choi. Purifier-integrated methanol reformer for fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources*. 2000, 86, 223-227
  94. R. Peters, H.G. Duserwald et B. Hohlein. Investigation of a methanol reformer concept considering the particular impact of dynamics and long-term stability for use in a fuel-cell-powered passenger car. *Journal of Power Sources*. 2000, 86, 507-514
  95. B. Emonts, J.B. Hansen, H. Schmidt, T. Grube, B. Hohlein, R. Peters et A. Tschauder. Fuel cell drive system with hydrogen generation in test. *Journal of Power Sources*. 2000, 86, 228-236

96. B. Emonts, J.B. Hansen, S.L. Jorgensen, B. Hohlein et R. Peters. Compact methanol re-former test for fuel-cell powered light-duty vehicles. *Journal of Power Sources*. 1998, 71, 288-293
97. R. Farhi. Ambassade de France à Tokyo Service pour la Science et la Technologie. Organisation et budget publics de recherche et développement sur les piles à combustibles au Japon. 22 janvier 2002. 1-6
98. F. Laurent et M.-C. Le.Picard. Direction de la technologie/Direction Générale de l'industrie, des Technologies et des Postes. Note: Perspectives pour une filière française de la pile à combustible. 28 juillet 2003. 1-14
99. C. Leninivin. Elaboration et validation de dérivés polyparaphénylène substitués sulfonés comme électrolyte solide pour piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Thèse de l'Université de Poitiers. 2003
100. D. Chu et R. Jiang. Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks Part I. Evaluation and simulation of air-breathing stack. *Journal of Power Sources*. 1999, 83, 128-133
101. Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda et Y. Miyazaki. Dissolution of Nafion<sup>R</sup> and recast Nafion<sup>R</sup> film in mixtures of methanol and water. *Journal of Power Sources*. 2004, 126, 41-45
102. M. Laporta, M. Pegoraro et L. Zanderighi. Recast Nafion-117 thin film from water solution. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2000, 282, 22-29
103. J. Rozieres et D.J. Jones. Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Annual Review of Materials research*. 2003, 33, 503-555
104. E. Peled, T. Duvdevani, A. Melman et A. Aharon. Fuel cell with proton conducting membrane. WO 01/54216 A2. 26 juillet 2001
105. G. Alberti et M. Casciola. Composite Membranes for Medium-Temperature PEM Fuel Cells. *Annual Review of Materials research*. 2003, 33, 129-154
106. W.G. Grot et G. Rajendran. Membranes containing inorganic fillers and membranes and electrode assemblies and electrochemical cells employing same. WO96/29752. 20 mars 1996
107. P.D. Caesar. Fuel cell containing solid alumino-silicate electrolyte. US3266940. 16 août 1966
108. C. Poinsignon, J.-Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, B. Baradie et A. Denoyelle. Matériau à conduction protonique, son utilisation pour l'élaboration d'une membrane à conduction protonique pour les piles à combustibles et les supercapacités. EP 97401613.1. 1997
109. M.W. Park, J.C. Yang, H.S. Han, Y.G. Shul, T.H. Lee et Y.I. Cho. Heteropolyacid (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) Incorporated Solid Polymer Electrolyte for PEMFC. *Denki Kagaku*. 1996, 64(6), 743-748
110. F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu et H. Zhang. Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. 2003, 212, 213-223

111. R.A. Zoppi, V.P. Yoshida et S.P. Nunes. Hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol-gel reaction from solution: Morphology and thermal analysis. *Polymer*. 1997, 39(6-7), 1309-1315
112. D. Coutinho, Z. Yang, J.P. Ferraris et K.J. Balkus. Novel polymer/molecular sieve composite membranes for fuel cells. *Abstracts of papers-American Chemical Society*. 2003, 226, INOR-159
113. A. Bozkurt, W.H. Meyer et G. Wegner. PAA/imidazol-based proton conducting polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2003, 123, 126-131
114. J. Sun, L.R. Jordan, M. Forsyth et D.R. Macfarlane. Acid-Organic base swollen polymer membranes. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 1703-1708
115. W. Wieczorek, G. Zukowska, R. Borkowska, S.H. Chung et S. Greenbaum. A basic investigation of anhydrous proton conducting gel electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 1427-1438
116. R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M.Litt et C. Rogers. A polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200°C. *Journal of the Electrochemical Society*. 1994, 141, L46-L48
117. K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth et J. Maier. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids. *Electrochimica Acta*. 1998, 43, 1281-1288
118. C. Hasiotis, V. Deimede et C. Kontoyannis. New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 2401-2406
119. M. Doyle, S.K. Choi et G. Proulx. High-Temperature Proton Conducting Membranes Based on Perfluorinated Ionomer Membranes-Ionic Liquid Composites. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000, 147(1), 34-37
120. A.V. Anantaraman et C.L. Gardner. Studies on ion-exchange membranes. Part 1. Effect of humidity on the conductivity of Nafion<sup>R</sup>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996, 414, 115-120
121. G. Blumenthal, M. Cappadonia et M. Lehmann. Investigations of the Proton Transport in Nafion<sup>R</sup> Membranes as a function of Direction, Temperature and Relative Humidity. *Ionics*. 1996, 2, 102-106
122. R.F. Silva, M. Defrancesco et A. Pozio. Solution-cast Nafion<sup>R</sup> ionomer membranes: preparation and characterization. *Electrochimica Acta*. 2004, 49, 3211-3219
123. M. Cappadonia, J.W. Erning, S.M.S. Niaki et U. Stimming. Conductance of Nafion<sup>R</sup> 117 membranes as a function of temperature and water content. *Solid States Ionics*. 1995, 77, 65-69
124. V. Tricoli et F. Nannetti. Zeolite-Nafion composites as ion conducting membrane materials. *Electrochimica Acta*. 2003, 48, 2625-2633
125. D. Carrieres, P. Barboux, M. Moreau et J.-P. Boilot. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/oxide nanoparticles/polymer composite as proton conducting membranes. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2002, 703, 497-502

126. Y. Sone, P. Ekdunge et D. Simonsson. Proton Conductivity of Nafion<sup>®</sup>117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996, 143(4), 1254-1259
127. T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio et S. Gottesfeld. A comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1993, 140(7), 1981-1985
128. F. Lufrano, G. Saquadrino, A. Patti et E. Passalacqua. Sulfonated Polysulfone as Promising Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, 77, 1250-1257
129. F. Lufrano, I. Gatto et P. Staiti. Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells. *Solid States Ionics*. 2001, 145, 47-51
130. C.M. Ambler, A.E. Maher, R.M. Wood, H.R. Allcock, E. Chalkova et S.N. Lvov. Novel proton conductive polyphosphazene for use as fuel cell materials. *Polymeric Materials Science and Engineering*. 2003, 89, 595
131. B. Gupta et G.G. Scherer. Proton Exchange Membrane by Radiation Grafting of Styrene onto FEP Films. I. Thermal Characteristics of Copolymer Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, 50, 2129-2134
132. B. Gupta, J.G. Highfield et G.G. Scherer. Proton Exchange Membrane by Radiation Grafting of Styrene onto FEP Films. II. Mechanism of Degradation in Copolymer Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 1994, 51, 1659-1666
133. M. Carrega, *Matériaux Polymères Matériaux Industriels*. Dunod ed. 2000, Paris.
134. M.A. Navarra, S. Materazzi, S. Panero et B. Scrosati. PVDF-Based Membranes for DMFC Applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003, 150(11), A1528-1532
135. T. Okada, S. Kjelstrup-Ratkje, S. Moller-Holst, L.O. Jerdal, K. Friestad, G. Xie et R. Holmen. Water and ion transport in the cation exchange membrane systems NaCl-SrCl<sub>2</sub> and KCl-SrCl<sub>2</sub>. *Journal of Membrane Science*. 1996, 111, 159-167
136. J. Ishikawa, T. Kuroki, S. Fujiyama, T. Omi, T. Nakata, Y. Okawa, K. Miyazaki, S. Fuji et S. Tamai. Crosslinkable aromatic resins having protonic acid groups and ion-conductive polymer membranes, binders, and fuel cells made y using the same. WO 03033566. 24 avril 2003
137. J. Kerres, W. Zhang et C.-M. Tang. Covalently and ionically crosslinked polymers for use in membranes. WO 2001087992. 23 mai 2002
138. J. Kerres, W. Zhang et C.-M. Tang. Covalently crosslinked polymers and polymer membranes, their production via sulfinat alkylation and their use. WO 2002000773. 13 février 2003
139. C. Bailly, D.J. Williams, F.E. Karasz et W.J. Macknight. The sodium salts of sulfonated poly(aryl-ether-ketone) (PEEK): Preparation and characterization. *Polymer*. 1987, 28, 1009-1016
140. A. Noshay et L.M. Robeson. Sulfonated Polysulfone. *Journal of Applied Polymer Science*. 1976, 20, 1885-1903

141. G.P. Sakellaropoulos, S.P. Kaldis, G.C. Kapantaidakis et X.S. Dabou. New polymer membranes prepared from polysulfone and polyimide blends for the separation of industrial gas mixtures. EP 0 778 077 A2. 5 décembre 1996
142. K. Ghosal, R.T. Chern et B.D. Freeman. Gas Permeability of Radel A Polysulfone. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1993, 31, 891-893
143. B. Bikson et J. Katz-Nelson. Fluid separation composite membranes prepared from sulfonated aromatic polymers in lithium salt form. EP 0 631 808 A1. 29 juin 1994
144. B. Bikson, J.K. Nelson, G. Gotz et Y. Ozcayir. Semipermeable membranes based on certain sulfonated substituted polysulfone polymers. EP 0 489 431 A2. 4 décembre 1991
145. T.A. Barbari et S.S. Datwani. Gas separation properties of polysulfone membranes treated with molecular bromine. *Journal of Membrane Science*. 1995, 107, 263-266
146. J.-M. Hong, Y.S. Kang, J. Jang et U.Y. Kim. Analysis of facilitated transport in polymeric membrane with fixed site carrier 2. Series RC circuit model. *Journal of Membrane Science*. 1996, 109, 159-163
147. Y.S. Kang, J.-M. Hong, J. Jang et U.Y. Kim. Analysis of facilitated transport in solid membranes with fixed site carriers 1. Single RC circuit model. *Journal of Membrane Science*. 1996, 109, 149-157
148. H.-H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer et P. Decroly, *Traité des matériaux Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*. Presses polytechniques et universitaires romandes ed. Vol. 14. 2001.
149. S. Hietala, E. Skou et F. Sundholm. Gas permeation of radiation grafted and sulfonated poly(vinylidene fluoride) membranes. *Polymer*. 1999, 40, 5567-5573
150. R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico et V. Antonucci. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potentiel applications. *Journal of Power Sources*. 2003, 127(1-2), 112-126
151. M.A. Smit, A.L. Oscampo, M.A. Espinosa-Medina et P.J. Sebastian. A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2003, 124, 59-64
152. K.S. Dhathathreyan, P. Sridhar, G. Sasikumar, K.K. Ghosh, G. Velayutham, N. Rajalakhmi, C.K. Subramaniam, M. Raja et K. Ramya. Development of polymer electrolyte membrane fuel cell stack. *International Journal for Hydrogen Energy*. 1999, 24, 1107-1115
153. J.M. Moore, P.L. Adcock, J.B. Lakeman et G.O. Mepsted. The effects of battlefield contaminants on PEMFC performance. *Journal of Power Sources*. 2000, 85, 254-260
154. O. Antoine et R. Durand. RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion<sup>®</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production in PEMFC cathode conditions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000, 30, 839-844
155. A. Panchenko, H. Dilger, E. Moller, T. Sixt et E. Roduner. In situ investigation of polymer electrolyte membrane degradation in fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2004, 127, 325-330



156. B. Baradie, J.P. Dodelet et D. Guay. Hybrid Nafion<sup>R</sup>-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte applications for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000, 489, 101-105
157. J. Maruyama, M. Inaba et Z. Ogumi. Effect of fluorinated alcohol on the kinetics of cathodic oxygen reduction at gold electrodes. *Electrochimica Acta*. 1999, 45, 415-422
158. A. Sanmatias, J.A. Bastos, D. Benito, J.J. Garcia-Janero et F. Vicente. Electrochemical behaviour of inorganic redox substances dispersed into Nafion<sup>R</sup> films. *International Journal of Inorganic Materials*. 1999, 1, 371-378
159. C. Barthet et M. Guglielmi. Aspects of the conducting properties of Nafion doped polyaniline. *Electrochimica Acta*. 1996, 41(18), 2791-2798
160. K. Wallgren et S. Sotiropoulos. Electrochemistry of planar solid-state amperometric devices based on Nafion<sup>R</sup> and polybenzimidazole solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 1523-1532
161. M.C. Lefebvre, Z. Qi et P.G. Pickup. Electronically Conducting Proton Exchange Polymers as catalyst Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Electrocatalysis of Oxygen Reduction Hydrogen Oxidation and Methanol Oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999, 146(6), 2054-2058
162. T. Momma, S. Kakuda, H. Yarimizu et T. Osaka. Electrochemical Redox Properties of Polypyrrole/Nafion Composite Film in a Solid Polymer Electrolyte Battery. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995, 142(6), 1766-1769
163. S.-Y. Park, J.-W. Lee, S.-H. Jang, L.-H. Kim, D.-K. Choi et Y.-I. Joe. Impedance characteristics of a rotating disc electrode coated with a sulfonated polysulfone cation-exchange membrane. *Journal of Power Sources*. 1999, 83, 217-222
164. E. Chalkova, X. Zhou, C. Ambler, M.A. Hofmann, J.A. Weston, H.R. Allcock et S.N. Lvov. Sulfonimide Polyphosphazene-Based H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2002, 5(10), A221-A222
165. O. Savadogo et B. Xing. Hydrogen/oxygen polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) based on acid-doped polybenzimidazole (PBI). *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000, 3, 342-347
166. M.P. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J.E. Hampsey et Y. Lu. Novel PEEK membranes for fuel cell applications. 225th ACS National Meeting. New Orleans. 2003,
167. K.H. Choi, D.J. Park, Y.W. Rho, Y.T. Kho et T.H. Lee. A study of the internal humidification of an integrated PEMFC stack. *Journal of Power Sources*. 1998, 74, 146-150
168. S. Lassaux, P. Teller, P. Theate et A. Germain. A comparative LCA of different proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and a microturbine for combined production of heat and electricity. 8th LCA Case Studies Symposium SETAC-Europe. 2000,
169. O. Georgel. Rapport Code: SMM04\_060. Rapport Code: SMM04\_060. ADIT, BE du SST de l'Ambassade de France au Japon. 10 mai 2004. N°317. [http://www.bulletins-electroniques.com/japon/rapports/SMM04\\_060](http://www.bulletins-electroniques.com/japon/rapports/SMM04_060).

170. CNI (Chemical News&Intelligence). The Alchemist/The Chemweb Magazine. 22 mars 2004. <http://www.chemweb.com/alchem/articles/1077018079517.html>. Asahi Glass développe un procédé pour recycler un polymère fluoré.
171. T.K. Tromp, R.-L. Shia, M. Allen, J.M. Eiler et Y.L. Yung. Potentiel Environmental Impact of Hydrogen Economy on the Stratosphere. *Science*. 2003, 300, 1740-1742
172. R. Juillet. L'hydrogène à la rescousse. *Isère Magazine*. 2004, 51, 27
173. P. Sanglan et M. Mouliney. Produire une énergie respectueuse de l'environnement. *Le cryoscope*. 2001, Spécial PAC, 2
174. J. Maruyama, M. Inaba, K. Katakura, Z. Ogumi et Z.-I. Takehara. Influence of Nafion<sup>R</sup> film on the kinetics of anodic hydrogen oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998, 447, 201-209
175. J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella. O<sub>2</sub> Mass-Transfer Function for Polymer-Filmed Metal Electrodes Application to the Linear Sweep Voltammetry Method. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000, 147(1), 296-307
176. J.-P. Diard, N. Glandut, B. Le Gorrec et C. Montella. EIS study of the Fe III/Fe II redox couple at a Nafion coated Pt electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004, 566(2), 269-280
177. J.-P. Diard, N. Glandut, C. Montella et J.-Y. Sanchez. One layer, Two Layers, etc. An Introduction to the EIS Study of Multilayer Electrodes. Part 1: Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. soumis
178. J. Langmaier, A. Trojanek, J. Weber et Z. Samec. Kinetics of the ferric/ferrous electrodes reaction on Nafion<sup>R</sup>-coated electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999, 469, 11-17
179. J. Shan et P.G. Pickup. Characterization of polymer supported catalysts by cyclic voltammetry and rotating disk voltammetry. *Electrochimica Acta*. 2000, 46, 119-125
180. F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburgzev, O.A. Velez et S. Srinivasan. An evaluation of the macro-homogeneous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs. *Electrochimica Acta*. 1998, 43(24), 3767-3772
181. S.J. Lee, S. Mukerjee, J. Mc Breen, Y.W. Rho, Y.T. Kho et T.H. Lee. Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. *Electrochimica Acta*. 1998, 43(24), 3693-3701
182. K.-A. Starz, R. Zuber, W. Göttenauer et K.D.M. Fehl. Méthode pour déposer des couches d'électrodes sur une membrane en électrolyte polymérique sous forme de ruban pour pile à combustible. EP 1037295. 20 septembre 2000
183. J. Maruyama et I. Abe. Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion<sup>R</sup>-coated glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 3381-3386
184. S.D. Thompson, L.R. Jordan et M. Forsyth. Platinum electrodeposition for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 1657-1663

185. S.Y. Cha et W.M. Lee. Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrodes Prepared by Direct Deposition of Ultrathin Platinum on the Membrane Surface. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999, 146(11), 4055-4060
186. N. Chaix, F. Alloin, J.-P. Bélières, J. Saunier et J.-Y. Sanchez. Electrochemical study of polymethacrylonitrile electrolytes Comparative investigation of polynitriles electrochemical stability through model molecules. Part II. *Electrochimica Acta*. 2002, 47, 1327-1334
187. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N. Cornet, G. Gebel et M. Pineri. Stability study of sulfonated phthalic and naphthalic polyimide structures in aqueous medium. *Polymer*. 2001, 42, 5097-5105
188. S. Parra, J. Olivero, L. Pacheco et C. Pulgarin. Structural properties and photoreactivity relationships of substituted phenols in TiO<sub>2</sub> suspensions. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2003, 43, 293-301
189. R.A. Torres, W. Torres, P. Peringer et C. Pulgarin. Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment. *Chemosphere*. 2003, 50, 97-104
190. S.J. Paddison, R. Paul et K.-D. Kreuer. Theoretically computed proton diffusion coefficients in hydrated PEEKK membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 1151-1157
191. F. Chabert, Mise en forme de membranes polymères pour piles à combustible. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble. 2004.
192. A. Tallec, *Electrochimie organique Synthèse et mécanismes*. MASSON ed. 1985.
193. V.V. Pavlishchuck et A.W. Addison. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorganic Chimica Acta*. 2000, 298, 97-102
194. M.M. Baizer et H. Lund, *Organic Electrochemistry An Introduction and a Guide*. Marcel Dekker, INC. ed. 1983.
195. C.K. Mann et K.K. Barnes, *Electrochemical reactions in nonaqueous systems*. Marcel Dekker, INC. ed. 1970.
196. A.J. Bard et H. Lund, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements Organic Section*. Marcel Dekker, INC. ed. Vol. XII. 1978.
197. A.J. Bard et H. Lund., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements Organic Section*. Marcel Dekker, INC. ed. Vol. XI. 1978.
198. A.J. Bard et H. Lund, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements Organic Section*. Marcel Dekker, INC. ed. Vol. XV. 1973.
199. G.R. Buetlner et B. Jurkiewicz, *Analysis of free radicals in biological systems*. A. E. Favier, J. Cadet, B. Kalyanaraman, J. L. Pierre. Birkhauser ed. 1997, Basel. p. 147.
200. W.-M. Kulicke, S. Lange et D. Heins. Advantages of Determining the Molar Mass Distributions of Water-Soluble Polymers and Polyelectrolytes with FFFF-MALLS and SEC-MALLS. *American Chemical Society*. 1999, Chap. 9, 114-140
201. W.F. Reed. Data evaluation for unified multi-detector size exclusion chromatography - molar mass, viscosity and radius of gyration distributions. *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 1539-1575

- 
202. F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet et J.J. Olsen. Microporous PVdF gel for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 1999, 81-82, 804-807
203. T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel et D. Hauden. A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 2004, 101, 107-111
204. P. Genova-Dimitrova, C. Iojoiu, M. Maréchal, C. Poinsignon et J.-Y. Sanchez. Characterisation of sulfonated Bisphenol-A-Polysulfone. *Electrochimica Acta*. Soumis
205. I. Gautier-Luneau, A. Denoyelle, J.-Y. Sanchez et C. Poinsignon. Organic-inorganic protonic polymer electrolytes as membrane for low-temperature fuel cell. *Electrochimica Acta*. 1992, 37(9), 1615-1618
206. S.J. Paddison. Proton Conduction Mechanisms at Low Degrees of Hydration in Sulfonic Acid-Based Polymer Electrolyte Membranes. *Annual Review of Materials research*. 2003, 33, 289-319
207. M.J.G. Jak, S. Raz, L.N.V. Rij, J. Schoonman et I. Riess. Voltage-concentration relations with enhanced slopes in electrochemical cells based on Nafion<sup>®</sup>. *Solid States Ionics*. 2001, 143, 205-217
208. K.D. Kreuer. On the complexity of proton conduction phenomena. *Solid States Ionics*. 2000, 136-137, 149-160
209. K.-D. Kreuer. Proton Conductivity : Materials and Applications. *Chem. Mater.* 1996, 8, 610-641
210. T.A. Zawodzinski, Jr, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer et S. Gottesfeld. Water Uptake by Transport Through Nafion<sup>®</sup>117 Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1993, 140(4), 1041-1047
211. C.A. Edmondson, P.E. Stallworth, M.E. Chapman, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, S.H. Chung et S.G. Greenbaum. Complex impedance studies of proton-conducting membranes. *Solid States Ionics*. 2000, 135, 419-423
212. K.D. Kreuer. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2001, 185, 29-39
213. G. Gebel. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*. 2000, 41, 5829-5838
214. R.S. Yeo. Ion Clustering and Proton Transport in Nafion Membranes and Its Applications as Solid Polymer Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 1983, 130(3), 533-538
215. K.A. Mauritz et R.-M. Fu. Dielectric Relaxation Studies of Ion Motions in Electrolyte-Containing Perfluorosulfonate Ionomers. 1. NaOH and NaCl Systems. *Macromolecules*. 1988, 21, 1324-1333
216. K.A. Mauritz et H. Fu. Dielectric Relaxation Studies of Ion Motions in Electrolyte-Containing Perfluorosulfonate Ionomers. 2. CH<sub>3</sub>COONa, KCl, and KI Systems. *Macromolecules*. 1988, 21, 2738-2743
217. K.A. Mauritz et H. Yun. Dielectric Relaxation Studies of Ion Motions in Electrolytes-Containing Perfluorosulfonate Ionomers. 3. ZnSO<sub>4</sub> and CaCl<sub>2</sub> Systems. *Macromolecules*. 1989, 22, 220-225

- 
218. K.A. Mauritz. Dielectric Relaxation Studies of Ion Motions in Electrolyte-Containing Perfluorosulfonate Ionomers. 4. Long-Range Ion Transport. *Macromolecules*. 1989, 22, 4483-4488
219. Z.D. Deng et K.A. Mauritz. Dielectric Relaxation Studies of Acid-Containing Short-Side-Chain Perfluorosulfonate Ionomer Membranes. *Macromolecules*. 1992, 25, 2336-2380
220. T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang et R. Datta. Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000, 147(9), 3242-3250
221. M. Eikerling et A.A. Kornyshev. Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001, 502, 1-14
222. J.H.G. VanDer.Stegen, J. Görtzen, J.A.M. Hogendoorn et G.F. Versteeg. Radial distribution of ions in pores with a surface charge. *Journal of Membrane Science*. 2001, 183, 61-74
223. K.-D. Kreuer. Fast proton conductivity : A phenomena between the solid and the liquid state? *Solid States Ionics*. 1997, 94, 55-62
224. J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, R.C. Chen, Y. Wu et S.G. Greenbaum. Charge transport and water molecular motion in variable molecular weight Nafion membranes : high pressure electrical conductivity and NMR. *Electrochimica Acta*. 1995, 40(13), 2321-2326
225. M. Duclot, F. Alloin, O. Brylev, J.-Y. Sanchez et J.-L. Souquet. New alkali ionomers : transport mechanism from temperature and pressure conductivity measurements. *Solid States Ionics*. 2000, 136-137, 1153-1160
226. C.A. Edmondson, J.J. Fontanella, S.H. Chung, S.G. Greenbaum et G.E. Wnek. Complex impedance studies of S-SBES block polymer proton-conducting membranes. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 1623-1628
227. J.F. Moxley, S. Tulyani et J.B. Benziger. Steady-state multiplicity in the autohumidification polymer electrolyte membrane fuel cell. *Chemical Engineering Science*. 2003, 58, 4705-4708
228. J.J. Fontanella, C.A. Edmondson, M.C. Wintersgill, Y. Wu et S.G. Greenbaum. High-pressure Electrical Conductivity and NMR Studies in Variable Equivalent Weight Nafion Membranes. *Macromolecules*. 1996, 29, 4944-4951
229. T. Arimura, D. Ostrovskii, T. Okada et G. Xie. The effect of additives on the ionic conductivity performances of perfluoroalkyl sulfonated ionomer membranes. *Solid States Ionics*. 1999, 118, 1-10
230. B.D. Cahan et J.S. Wainright. AC Impedance of Proton Conduction in Nafion<sup>TM</sup>. *Journal of the Electrochemical Society*. 1993, 140(2), L185-186
231. J.J. Sumner, S.E. Creager, J.J. Ma et D.D. Desmarteau. Proton Conductivity in Nafion 117 and in a Novel Bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide Ionomer Membrane. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998, 145(1), 107-110
232. G. Barral, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, L.D. Tri et C. Montella. Impédance de cellules de conductivité. I. Détermination des plages de fréquence de mesure de la conductivité. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1985, 15, 913-924

233. C.L. Gardner et A.V. Anantaraman. Measurement of membrane conductivities using an open-ended coaxial probe. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995, 395, 67-73
234. J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.S. Wainright, R.F. Savinell et M. Litt. High pressure electrical conductivity studies of acid doped polybenzimidazole. *Electrochimica Acta*. 1998, 43(10-11), 1289-1294
235. R.A. Zoppi et S.P. Nunes. Electrochemical impedance studies of hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol-gel reaction from solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998, 445, 39-45
236. H. Wang, C.-D. Feng, S.-L. Sun, C.U. Segre et J.R. Stetter. Comparison of conductometric humidity-sensing polymers. *Sensors and Actuators B Chemical*. 1997, 40, 211-216
237. F. Fracassi, R. D'agostino, F. Palumbo, F. Belluci et T. Monetta. Deposition of gold-containing siloxane thin films. *Thin solid films*. 1996, 272, 60-63
238. M.G. Mclin, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, R.S. Chen, J.P. Jayakody et S.G. Greenbaum. High pressure studies of hydrated Nafion membranes : Dielectric relaxation and deuteron NMR. *Solid States Ionics*. 1993, 60, 137-140
239. J.J. Fontanella, M.G. Mclin, M.C. Wintersgill, J.P. Calame et S.G. Greenbaum. Electrical impedance studies of acid form Nafion<sup>R</sup> membranes. *Solid States Ionics*. 1993, 66, 1-4
240. C.A. Edmondson, P.E. Stallworth, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, Y. Dai et S.G. Greenbaum. Electrical conductivity and NMR studies of methanol/water mixtures in Nafion membranes. *Electrochimica Acta*. 1998, 43, 1295-1299
241. M.C. Wintersgill et J.J. Fontanella. Complex impedance measurements on Nafion. *Electrochimica Acta*. 1998, 43(10-11), 1533-1538
242. J.-P. Diard, P. Landaud, B. Le Gorrec et C. Montella. Automatic measurement of the conductivity of an electrolyte solution by FFT electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992, 22, 1180-1184
243. C.-D. Feng, S.-L. Sun, H. Wang, C.U. Segre et J.R. Stetter. Humidity sensing properties of Nafion and sol-gel derived SiO<sub>2</sub>/Nafion composite thin films. *Sensors and Actuators B Chemical*. 1997, 40, 217-222
244. F. Damay et L.C. Klein. Transport properties of Nafion<sup>TM</sup> composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells. *Solid States Ionics*. 2003, 162-163, 261-267
245. M. Pourbaix, N. De.Zoubov et J. Van.Muylder, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, ed. G.-V. C<sup>ie</sup>. 1963, Paris.
246. A.K. Jonscher. Analysis of the alternating current properties of ionic conductors. *Journal of Materials Science*. 1978, 13, 553-562
247. M. Doyle, L. Wang, Z. Yang et S.K. Choi. Polymer Electrolytes Based on Ionomeric Copolymers of Ethylene with Fluorosulfonate Functionalized Monomers. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003, 150(11), D185-193
248. H.E. Gottlieb, V. Kotlyar et A. Nudelman. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *Journal of Organic Chemistry*. 1997, 62, 7512-7515

- 
249. P. Genova-Dimitrova, C. Iojoiu, M. Maréchal, C. Poinsignon et J.-Y. Sanchez. Chemical and physico-chemical characterisations of sulfonated polysulfones. *Electrochimica Acta*. Submitted
250. Y. Sone, P. Edkunge et D. Simonsson. Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996, 143(3), 1254-1259





# Annexes

<b>ANNEXE 1 : CONDUCTIVITES .....</b>	<b>205</b>
Nafion®117 et autres membranes perfluorées.....	205
Polysulfones sulfonés .....	213
PEEK sulfonés .....	216
Polyphosphazènes.....	220
Polysiloxanes .....	222
Autres.....	222
Composites.....	224
Polyimides .....	229
<b>ANNEXE 2 : PLANS DES DIFFERENTS ELEMENTS DES CELLULES DE MESURE DE CONDUCTIVITE ET DES ELECTRODES .....</b>	<b>231</b>
<b>ANNEXE 3 : PREPARATION DE FILMS DE NAFION® CHARGES D'ACIDE PHOSPHATOANTIMONIQUE (H<sub>3</sub>) .....</b>	<b>233</b>



## ANNEXES

### Annexe 1 : Conductivités

#### Nafion®117 et autres membranes perfluorées

Température/°C	Humidité Relative/%	Conductivité /mS·cm <sup>-1</sup>	Référence	Commentaires
90.5	100	158	Nafion®117 <sup>129</sup>	
80	100	144.5		
69.5	100	132		
60	100	119		
49.5	100	108		
39.5	100	98		
25	100	50	Nafion®117 <sup>128</sup>	en pile
50	100	75		
70	100	80		
80	100	95		
75	100	150	Nafion®117 <sup>52</sup>	
100	100	170		
115	100	180		
120	100	190		
100	75	60		
100	85	80		
100	92	120		
100	52	25	Nafion®117 <sup>50</sup>	
100	66	45		
100	76	60		
100	84	80		
100	90	100		
100	100	150		
80	100	130		
85.5	100	223	Nafion®117 <sup>28</sup>	dans l'eau?
74	100	198		
64.5	100	175.5		
54.5	100	159		
45.5	100	141		
36.5	100	125		
29	100	111		
21	100	96.5		
30	100	100	Nafion®117 <sup>127</sup>	dans l'eau
40	100	100		
50	100	110		

60	100	125		
70	100	140		
80	100	175		
90	100	180		
20	18	1.5	Nafion®117 <sup>233,250</sup>	Utilisation du fit polynomial pour toutes les valeurs sauf à 15%HR
20	20	2		
20	25	4.5		
20	35	8		
20	40	9.5		
20	45	11		
20	50	12.5		
20	55	14.5		
20	60	17		
20	65	20.5		
20	70	25		
20	75	30.5		
20	80	37.5		
20	85	46.5		
20	90	57		
20	95	70		
20	100	85		
30	17	1.2		
30	20	1.6		
30	25	3.3		
30	35	6.3		
30	40	7.8		
30	45	9.4		
30	50	11.3		
30	55	13.4		
30	60	16		
30	65	19		
30	70	22.5		
30	75	26.8		
30	80	31.8		
30	85	37.7		
30	90	44.4		
30	95	52.2		
30	100	61.1		
45	15	0.5		

45	20	1.4		
45	25	2.4		
45	35	4.8		
45	40	6.2		
45	45	7.9		
45	50	9.8		
45	55	12		
45	60	14.3		
45	65	17.1		
45	70	20.2		
45	75	23.6		
45	80	27.4		
45	85	31.7		
45	90	36.3		
45	95	41.5		
45	100	47.1		
60	18	1		
60	20	1.4		
60	25	2.6		
60	35	5.3		
60	40	6.9		
60	45	8.7		
60	50	10.7		
60	55	13		
60	60	15.7		
60	65	18.8		
60	70	22.2		
60	75	26.2		
60	80	30.6		
60	85	35.6		
60	90	41.2		
60	95	47.5		
60	100	54.4		
70	15	0.2		
70	20	0.8		
70	25	1.4		
70	35	3.2		
70	40	4.2		
70	45	5.4		
70	50	6.9		
70	55	8.6		
70	60	10.6		

70	65	12.9		
70	70	15.5		
70	75	18.5		
70	80	21.9		
70	85	25.7		
70	90	29.9		
70	95	34.7		
70	100	39.9		
127	100	65	Nafion®117 <sup>43</sup>	dans l'eau?
111.5	100	55		
97	100	50		
84	100	45		
71.5	100	40		
60	100	35		
49.5	100	30		
39.5	100	25		
30	100	20		
21	100	10		
21	100	65	Nafion®117 <sup>58</sup>	
21	100	75		
40	100	133		
40	100	142		
40	100	140		
60	100	187		
60	100	196		
60	100	188		
80	100	280		
80	100	309		
80	100	325		
100	100	344		
100	100	344		
125	100	460		
125	100	373		
20	100	60-100	Nafion®117 <sup>60</sup>	
20	100	86	Nafion®117 <sup>63</sup>	
50	30	4	Nafion®117 <sup>54</sup>	
50	40	8		
50	50	13		
50	60	20		
50	70	30		
50	80	35		
50	98	70		

50	100	105		
90.5	100	200		
79	100	180		
69.5	100	150		
60	100	140		
49.5	100	120		
39.5	100	110		
20	100	50	Nafion®117 <sup>4</sup>	
30	100	55		
40	100	70		
50	100	85		
60	100	100		
70	100	125		
80	100	130		
92	100	250	Nafion®117 <sup>247</sup>	
90.5	100	240		
81.5	100	220		
68	100	200		
60	100	175		
49.5	100	150		
39.5	100	130		
30	100	115		
25.5	100	100		
30	100	35	Nafion®117 <sup>9</sup>	
45	100	47		
60	100	67		
75	100	76		
90	100	85		
105	100	90		
25	80	57	Nafion®117 <sup>17</sup>	
45	80	60		
65	80	63		
80	80	70		
50	20	2		
50	30	8		
50	58	27		
50	76	40		
50	82	55		
50	90	62		
30	100	110	Nafion®117 <sup>14</sup>	dans l'eau
30	100	75		vapeur d'eau saturante

50	100	80		
70	100	90		
110	100	110		
30	100	13	Nafion®117 <sup>21</sup>	
55.5	47	0.15		
55.5	60	1		
55.5	80	3		
55.5	90	10		
55.5	100	18		
80	34	0.08		
80	60	0.04		
80	76	1		
80	86	3		
80	100	15		
60	100	6.5	Nafion®117 <sup>53</sup>	
70	100	7		
80	100	8		
90	100	3		
20	0	55	Nafion®117 <sup>35</sup>	
20	81	28		
20	31	4.4		
20	0	5·10 <sup>-4</sup>		
60	100	39		
65	100	37		
79	100	13		
91	100	3.4		
100	100	0.8		
103	100	0.5		
22	100	75.9	Nafion®117 <sup>121</sup>	dans l'eau
52	100	97.3		dans l'eau
62	100	133.3		dans l'eau
82	100	141.2		dans l'eau
22	100	67.6		
52	100	86.7		
62	100	118.8		
82	100	141.2		
22	79	30.2		
52	79	48.8		
62	79	75		
82	79	100		
22	30	6.8		
52	30	10.9		



62	30	21.1		
82	30	35.5		
22	12	0.25		
52	12	0.8		
62	12	1.7		
82	12	2.2		
30	34	0.14	Nafion®117 <sup>120</sup>	
30	41	0.2		
30	53	0.8		
30	55	0.8		
30	60	1.4		
30	68	2.6		
30	73	3.5		
30	80	6.2		
30	93	13.6		
30	100	66.1		
	10	13	Nafion®117 <sup>102</sup>	HR en poids
	15	35	Nafion®117 <sup>102</sup>	HR en poids
	25	60	Nafion®117 <sup>102</sup>	HR en poids
	15	34	NCD <sup>102</sup>	HR en poids
	10	9	$\alpha$ 1 <sup>102</sup>	HR en poids
	30	28	$\alpha$ 1 <sup>102</sup>	HR en poids
	19	228	$\beta$ 1 <sup>102</sup>	HR en poids
20	100	8.3	Nafion®115 <sup>8</sup>	
64	100	49.8	Nafion®115 <sup>122</sup>	
54.5	100	45		
45.5	100	40.8		
34.5	100	36.9		
24.5	100	33.4		
25	0	33		
64	100	31.7	Nafion®112 <sup>122</sup>	
54.5	100	27.3		
45.5	100	26		
34.5	100	24.7		
24.5	100	22.4		
25	0	20		
29	100	104.7	Nafion® 105 <sup>121</sup>	Dans l'eau
45	100	125.2		Dans l'eau
55	100	136.2		Dans l'eau
67	100	165.4		Dans l'eau
83	100	177.2		Dans l'eau
30	100	73.9		

40	100	101		
49	100	110.2		
60	100	119.5		
69	100	130.6		
82	100	158.4		
40	12	1.4		
49	12	1.6		
60	12	1.7		
69	12	1.8		
25		101	Nafion <sup>124</sup>	coulage
46		142		
20	0	19	Nafion <sup>229</sup>	coulage
20	100	130		
25		87	Nafion <sup>®156</sup>	
80		74		
		59	Nafion <sup>®26</sup>	Asahi
25	100	83	<sup>29</sup>	
88	10	0.6	Nafion <sup>TM244</sup>	
49.5	10	0.7		
21	10	0.7		
		108	Aciplex <sup>®</sup> -S <sup>26</sup>	Asahi
30	100	120	Nafion 1135 <sup>41</sup>	
80		644	Dow <sup>28</sup>	
70.5		566		
61		498.1		
52.5		437.8		
44		385.2		
36		338.6		
28.5		297.9		
21		272.5		
30	100	145	Dow <sup>127</sup>	Dans l'eau
40	100	165		
50	100	180		
60	100	205		
70	100	220		
80	100	245		
90	100	250		
		114	Dow <sup>26</sup>	Asahi
90.5		214.4	N120 <sup>28</sup>	
79		192		
67		170		
57		152.6		

47.5		135.3		
38.5		121.2		
29		107.5		
21		96.3		

## Polysulfones sulfonés

90	93	9	PSU-sp <sup>46</sup>	
80	93	11		
70	93	13		
60	93	12		
50	93	11		
40	93	9		
30	93	8		
20	93	6		
10	93	4		
0	93	2.5		
-10	93	1.8		
-20	93	1.4		
90	93	3.2	PSU-se <sup>46</sup>	
80	93	4		
70	93	4.5		
60	93	4.3		
50	93	4		
40	93	3.2		
30	93	2.5		
20	93	1.8		
10	93	1.26		
0	93	0.8		
-10	93	0.5		
-20	93	0.36		
90	93	0.75	PSU-sb <sup>46</sup>	
80	93	1.1		
70	93	1.26		
60	93	1.2		
50	93	0.95		
40	93	0.7		
30	93	0.45		
20	93	0.35		
10	93	0.22		
0	93	0.13		
-10	93	0.07		
-20	93	0.035		

90	98	35	PSU-sp <sup>46</sup>	
80	98	35		
70	98	33		
60	98	32		
50	98	28		
40	98	30		
30	98	20		
20	98	16		
10	98	12.6		
0	98	8.9		
-10	98	6.3		
-20	98	4.5		
90	98	6.3	PSU-se <sup>46</sup>	
80	98	7		
70	98	7.6		
60	98	7.5		
50	98	6.4		
40	98	5.6		
30	98	4.2		
20	98	3.35		
10	98	2.5		
0	98	1.6		
-10	98	1		
-20	98	8.9		
90	98	10	PSU-sb <sup>46</sup>	
80	98	10.2		
70	98	10.3		
60	98	10.4		
50	98	10		
40	98	8.9		
30	98	7		
20	98	6.4		
10	98	2.95		
0	98	2.24		
-10	98	1.4		
-20	98	1.26		
120	100	398	PSU-sp <sup>46</sup>	
90	100	158		
70	100	79		
50	100	50		
30	100	35.5		
120	100	178	PSU-se <sup>46</sup>	

90	100	32		
70	100	22.4		
50	100	14		
30	100	10		
120	100	224	PSU-sb <sup>46</sup>	
90	100	35.5		
70	100	28.2		
50	100	17.8		
30	100	11.2		
30	100	10	PBSH-20 <sup>41</sup>	0.08 (/N1135)
30	100	50	PBSH-30	0.4
30	100	80	PBSH-40	0.66
30	100	105	PBSH-50	0.875
30	100	170	PBSH-60	1.42
80	100	43	SPSU <sup>54</sup>	
90.5	100	50.1	SPSU2 <sup>129</sup>	0.32
80	100	43.7		0.3
69.5	100	38		0.29
60	100	33.9		0.29
49.5	100	29.5		0.27
39.5	100	25.7		0.26
30	100	22.4		0.25
80	100	15.8	SPSU1	0.11
69.5	100	13.8		0.1
60	100	12		0.1
49.5	100	10.5		0.1
34.5	100	9.1		0.09
25.5	100	7.9		0.09
25	100	8	SPSU3B <sup>128</sup>	0.16
35	100	9		
50	100	10		0.13
60	100	11		
70	100	13		0.16
80	100	15		0.16
60	100	14	PSU-sph1 <sup>49</sup>	0.11
60	100	20	PSU-sph2 <sup>49</sup>	0.15
60	100	32	PSU-sph3 <sup>49</sup>	0.25
30	100	80	BPSH-40(3:7) <sup>14</sup>	dans l'eau/0,73
30	100	65		vapeur saturante/0,87
50	100	75		0.94
70	100	80		0.84

90	100	85		
110	100	90		0.82
80	98	50	SPSF (1,6) <sup>20</sup>	
40	100	1.8	PSS (1,07 méq.g <sup>-1</sup> ) <sup>21</sup>	
60	100	2		
80	100	2.2		
80	100	0.4	PSS (1,1 méq.g <sup>-1</sup> ) <sup>108</sup>	
80	100	25	PSS (1,4 méq.g <sup>-1</sup> ) <sup>108</sup>	

## PEEK sulfonés

25	100	10-40	<sup>166</sup>	
45	100	3	SP-A <sup>52</sup>	
60	100	4		
75	100	6		0.04
85	100	9.5		
105	100	15		
115	100	27		0.15
100	70	1.7		
100	80	2.2		
100	90	7		
100	100	13		
45	100	0.25	SP-B <sup>52</sup>	
60	100	0.6		
75	100	1		0.07
80	100	2		
100	100	3		0.02
100	67	1	SP-3101 <sup>52</sup>	
100	73	2		
100	81	3		
100	87	4		
100	94	8		
100	100	20		
100	50	0.06	s-PEEK-1-6 <sup>52</sup>	FuMa-Tech
100	70	0.15		
100	81	0.5		
100	90	3		
100	96	6		
100	66	1	PEEK-S <sup>50</sup>	0.02
100	73	2		
100	81	3		
100	86	4		
100	95	7		

100	100	10		0.07
20	100	5		
35	100	8		
52	100	12		
67	100	16		
80	100	26		0.2
95	100	46		
110	100	60		
127	100	70		
150	100	102		
20	100	30		4H dans l'eau bouillante
35	100	33		
52	100	36		
67	100	40		
80	100	45		0.35
95	100	44		
110	100	46		
127	100	48		
150	100	65		
27	100	0.015	SPEEK40% <sup>16</sup>	
52	100	0.005		
68	100	0.003		
96	100	$9 \cdot 10^{-4}$		
25	100	0.42	SPEEK48% <sup>16</sup>	
45	100	0.6		
53	100	0.7		
64	100	0.9		
75	100	1.3		
78	100	1.7		
80	100	1.9		
82	100	2.5		
85	100	2.8		
86	100	2.9		
92	100	2.3		
94	100	1.4		
24	100	1.5	SPEEK70% <sup>16</sup>	
45	100	1.7		
58	100	2.2		
75	100	3.2		
87	100	5.5		
107	100	7		

125	100	4.3		
23	100	1.2	SPEEK74% <sup>16</sup>	
30	100	2		
55	100	6		
75	100	10		
85	100	10		
115	100	9		
23	100	8	SPEEK80% <sup>16</sup>	
45	100	9.5		
53	100	12		
63	100	24		
95	100	43		
88	100	65		
92	100	75		
103	100	80		
123	100	90		
142	100	110		
84	100	60	SPEEK65% <sup>43</sup>	1.33
71.5	100	45		1.125
60	100	50		1.43
49.5	100	50		1.67
39.5	100	40		1.6
30	100	30		1.5
127	100	53	SPEEK45% <sup>43</sup>	0.82
111.5	100	45		0.82
97	100	40		0.8
84	100	35		0.78
71.5	100	30		0.75
60	100	25		0.7
49.5	100	20		0.67
39.5	100	10		0.4
30	100	8		0.4
127	100	50	SPEEK30% <sup>43</sup>	0.77
111.5	100	50		0.91
97	100	45		0.9
84	100	35		0.78
71.5	100	25		0.625
60	100	10		0.29
49.5	100	9		0.3
39.5	100	8		0.32
111.5	100	50	SPEEK20% <sup>43</sup>	0.91
97	100	45		0.9



84	100	35		0.78
71.5	100	30		0.75
60	100	20		0.57
49.5	100	12		0.4
39.5	100	10		0.4
30	100	8		0.4
21	100	7		0.7
20	0	$10^{-9}$	SPEEK65% <sup>51</sup>	
20	10	$3 \cdot 10^{-8}$		
20	40	$10^{-6}$		
20	50	$10^{-5}$		
20	80	$10^{-5}$		
20	100	0.01		
135	100	$3 \cdot 10^{-7}$	S-PPBP65% <sup>51</sup>	
119	100	$10^{-4}$		
97	100	0.001		
84	100	0.01		
77.5	100	0.3		
66	100	1		
39.5	100	0.3		
21	100	0.01		
20	0	$3 \cdot 10^{-9}$	S-PPBP <sup>51</sup>	
20	10	$3 \cdot 10^{-7}$		
20	35	$10^{-5}$		
20	50	$10^{-4}$		
20	80	0.003		
20	100	3		
111.5	100	3.2	SPEEK65% <sup>51</sup>	
101.5	100	7.9		
84	100	6.3		
77.5	100	6.3		
71.5	100	7.9		
66	100	10		
54.5	100	12.6		
44.5	100	12.6		
12.5	100	1.6		
4.5	100	1		
20	100	3.2	sPEEK <sup>8</sup>	0.38
100	66	3	PEEK-S <sup>23</sup>	
100	76	6		
100	85	13		
100	89	19		

100	96	40		
100	100	36		
80	100	16		
95	100	45		
110	100	58		
100	66	1		
100	73	2		
100	80	3		
100	86	4		
100	94	8		
100	100	22		
70	100	2	S-PPBP(80%) <sup>53</sup>	0.28
80	100	2		0.25
90	100	2		0.67
100	100	2		
110	100	2		
120	100	2		
70	100	2	S-PPBP(80%) <sup>53</sup>	0.28
80	100	2		0.25
90	100	2		0.67
100	100	2		
110	100	2		
120	100	2		

## Polyphosphazènes

20	100	35.6	Sulfonated Polyphosphazene <sup>58</sup>	0.55
20	100	34.9		0.47
40	100	81.5		0.61
40	100	81.7		0.58
40	100	79.9		0.57
60	100	96.9		0.52
60	100	137		0.7
60	100	107		0.57
60	100	102		
80	100	125		0.36
80	100	137		0.4
80	100	124		0.42
80	100	127		
100	100	172		0.37
100	100	166		0.5
100	100	168		

100	100	183		
110	100	245		
110	100	245		
110	100	266		
20	100	11	Sulfonated Polyphosphazene <sup>58</sup>	0.14
66	100	100	Sulfonated Polyphosphazene <sup>3</sup>	0.69
60	100	90		0.69
49.5	100	80		0.69
39.5	100	70		0.69
30	100	60		0.69
22	100	56.5	Phosphonated polyphosphazene <sup>58</sup>	0.87
22	100	54.8		0.73
40	100	68.5		0.51
40	100	68.1		0.48
40	100	69		0.49
40	100	68.1		
60	100	101		0.54
60	100	103		0.53
60	100	102		0.54
60	100	103		
80	100	134		0.48
80	100	132		0.43
80	100	127		0.39
100	100	160		0.47
100	100	158		0.46
100	100	164		
100	100	164		
110	100	175		
110	100	179		
110	100	176		
120	100	196		
120	100	199		
120	100	211		
120	100	212		
20	100	38	P-PAOP <sup>60</sup> 4a	0.475
20	100	45	P-PAOP <sup>60</sup> 4b	0.56
20	100	54	P-PAOP <sup>60</sup> 4c	0.675
20	100	56	P-PAOP <sup>60</sup> 7	0.7
20	100	48	P-PAOP <sup>60</sup> 7	0.6

20	100	44	P-PAOP <sup>607</sup>	0.55
20	100	50	P-PAOP <sup>607</sup>	0.625
20	100	53	P-PAOP <sup>607</sup>	0.66

## Polysiloxanes

20	0	3	ORMOCER réticulé <sup>61</sup>	
60	100	900	A2 <sup>62</sup>	
47.5	100	600		
39.5	100	400		
28	100	200		
14	100	300		
1.5	100	60		
56	50	60	A5 <sup>62</sup>	
44.5	50	50		
35.5	50	40		
28	50	30		
14	50	20		
1.5	50	10		
56	0	0.7	A5 <sup>62</sup>	
44.5	0	0.3		
28	0	0.05		
14	0	0.008		
1.5	0	0.002		
84	100	50	BUV2 <sup>62</sup>	
69.5	100	10		
39.5	100	9		
17.5	100	7		
84	50	6		
69.5	50	1		
56	50	0.1		
17.5	50	0.05		
67	0	0.003		
56	0	6·10 <sup>-4</sup>		
17.5	0	7·10 <sup>-5</sup>		

## Autres

20	100	11	PAAc <sup>63</sup>	0.13
20	100	30	PEC25/75	0.35
20	100	38	PEC50/50	0.44
20	100	35	PEC60/40	0.41
20	100	31	PEC70/30	0.36

20	100	27	PEC80/20	0.31
20	100	21	PEC9010	0.24
20	100	31	CS	0.36
30	100	40	ETFE Solvay greffé(42%) sulfoné <sup>90</sup> NEM 20	
90	100	170		
100	100	200		
110	100	190		
120	100	200		
130	100	230		
30	100	35	ETFE Solvay greffé(31%) sulfoné <sup>90</sup> NEM 21	
90	100	110		
100	100	125		
110	100	130		
120	100	140		
130	100	150		
20	100	25	PVdF-g-PSSA (DG23%)	0.5
30	100	30		0.55
40	100	35		0.5
50	100	25		0.29
60	100	35		0.35
70	100	35		0.28
80	100	40		0.31
20	100	85	PVdF-g-PSSA (DG100%)	1.7
30	100	105		1.91
40	100	100		1.43
50	100	105		1.24
60	100	120		1.2
70	100	185		1.48
80	100	160		1.23
20	0	100	Sulfonylimide <sup>35</sup>	1.82
20	81	57		2.04
20	31	8.9		2.02
20	0	0.006		12.13
69	100	33		
76	100	18		
93	100	3.5		
103	100	0.4		0.72
100	100	70		

## Composites

25	100	3.6	SPEEK70% <sup>16</sup>	60%TPA en poids
42	100	4.8		
53	100	6.3		
63	100	8		
72	100	10		
85	100	13		
95	100	17		
115	100	20		
125	100	19		
130	100	18		
25	100	3.2	SPEEK70% <sup>16</sup>	60%MPA en poids
47	100	4		
60	100	5		
66	100	6.5		
83	100	10		
90	100	12		
110	100	11		
122	100	10		
128	100	9		
24	100	5.1	SPEEK74% <sup>16</sup>	60%TPA en poids
26	100	5.2		
42	100	5.8		
52	100	7.2		
72	100	12		
98	100	19		
112	100	23		
126	100	25		
136	100	15		
23	100	3.6	SPEEK74% <sup>16</sup>	60%MPA en poids
42	100	5.2		
56	100	7.3		
66	100	9		
76	100	11		
90	100	12		
105	100	11		
118	100	10		
125	100	9.2		
130	100	8.9		
26	100	20	SPEEK80% <sup>16</sup>	60%TPA en poids
45	100	25		

65	100	38		
83	100	70		
98	100	95		
108	100	120		
115	100	130		
130	100	115		
25	100	13	SPEEK80% <sup>16</sup>	60%MPA en poids
43	100	14		
57	100	16		
66	100	20		
90	100	29		
110	100	29		
120	100	28		
125	100	27		
136	100	25		
119	0	1.2	77TEOS-23GPTS- 77H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
104	0	1		
90.5	0	0.6		
77.5	0	0.3		
66	0	0.2		
39.5	0	0.04		
97	0	2	50TEOS-50GPTS- 100H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
84	0	1		
60	0	0.3		
49.5	0	1.5		
39.5	0	0.05		
100	1.7	1.9	77TEOS-23GPTS- 50H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
100	1.7	0.3	9SPS-50TEOS-41GPTS- 50H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
100	1.7	1.9	50TEOS-50GPTS- 100H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
100	22.5	5	9SPS-50TEOS-41GPTS- 50H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
100	22.5	11	50TEOS-50GPTS- 100H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
120	1	3.3	77TEOS-23GPTS- 50H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
120	1	0.4	9SPS-50TEOS-41GPTS- 50H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
120	1	3.7	50TEOS-50GPTS- 100H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	

120	15	10	9SPS-50TEOS-41GPTS- 50H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
120	15	36	50TEOS-50GPTS- 100H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>12</sup>	
30	100	0.0025	Zr/PDMS+PWA 7% en poids	
60	100	0.004		
80	100	0.006		
100	100	0.009		
120	100	0.015		
140	100	0.02		
150	100	0.05		
30	100	30	Nafion/MMT (3% en poids) <sup>9</sup>	0.86
45	100	42		0.89
60	100	60		0.9
75	100	70		0.92
90	100	73		0.86
105	100	76		0.84
30	100	30	Nafion/MMT (3% en poids) <sup>9</sup>	0.86
45	100	45		0.96
60	100	60		0.9
75	100	70		0.92
90	100	75		0.88
105	100	76		0.84
20	100	3	sPEEK/Lapo10 <sup>8</sup>	0.36
20	100	2.7	sPEEK/MMT10 <sup>8</sup>	0.33
60	100	10	PVdF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>134</sup>	
50	100	50		
40	100	40		
30	100	20		
20	100	10		
60	0	0.08		
50	0	0.09		
40	0	0.1		
30	0	0.08		
0	0	0.003		
-20	0	0.001		
110	20	30	PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (5,6%) <sup>17</sup> Idem avec 15 et 20% ZrP	
110	50	26		
80	20	12		



80	42	18		
80	63	21		
80	80	20		0.29
25	95	8	PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (4,4%) <sup>17</sup> /30% en poids de PWA	
80	20	18		
110	20	25		
30	100	93	HPA/BPSH-40(3:7) <sup>14</sup>	Dans l'eau/0.85
30	100	75		Vapeur saturante/1
50	100	85		1.06
70	100	95		1.06
90	100	105		
110	100	125		1.14
22	100	22	Clinoptilolite/Nafion <sup>124</sup>	
40	100	30		
60	100	50		
25	70	0,6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> /PVdF-co- HFP <sup>125</sup>	
12	100	56	PVOH/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (OH/P 0,02) <sup>11</sup>	
27	100	80		
84	100	63		
30	92	7	EPDM/H <sub>3</sub> (72%) <sup>20</sup>	Particules fines
50	92	9		
80	92	12		
100	75	8	PEEK-S-SiO <sub>2</sub> <sup>23</sup> 10% en poids de silice amorphe	
100	80	13		
100	85	22		
100	90	32		
100	96	60		
100	100	90		
80	100	56		
100	100	55		
110	100	60		
100	64	2	PEEK-S-ZrPSPH1.5 <sup>23</sup>	
100	73	3.5		
100	81	6		
100	84	8		
100	94	22		
100	100	33		
25	100	44	Nafion <sup>®156</sup>	0.51
80	100	99		1.34

20	0	42	Nafion/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>229</sup> (5% en poids)	2.2
20	0	31	Nafion/Silica gel <sup>229</sup> (5% en poids)	1.6
20	100	120	Nafion/Naphtalene-2-SO <sub>3</sub> Na <sup>229</sup> (10% en poids)	0.92
20	100	120	Nafion/Naphtalene-1-NH <sub>2</sub> -3,6,8-SO <sub>3</sub> Na <sup>229</sup> (10% en poids)	0.92
20	100	230	Nafion/ /CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )SO <sub>3</sub> Na (10% en poids) <sup>229</sup>	1.77
20	100	210	Nafion/ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O(CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> SO <sub>3</sub> Na (10% en poids) <sup>229</sup>	1.6
20	100	150	Nafion/ethylene glycol (10% en poids) <sup>229</sup>	1.15
20	100	370	Nafion/(acrylic acid-vinylsulfonate) <sup>229</sup> (10% en poids)	1.15
80	98	60	SPSF(1,6)+8%H <sub>3</sub> <sup>20</sup>	
50	98	7	SPS(1,8még.g-1)/H <sub>3</sub> <sup>7</sup>	
50	100	22		
35	100	17	PSS(1,07)/H <sub>3</sub> (7,1%) <sup>21</sup>	
40	100	18		
60	100	19		
80	100	20		
80	100	12,7	PSS(1,1)/H <sub>3</sub> <sup>108</sup>	
80	100	16	PSS(1,1)/H <sub>3</sub> <sup>108</sup>	
80	100	35	PSS(1,4)/H <sub>3</sub> <sup>108</sup>	
80	100	25	PSS(1,4)/H <sub>3</sub> <sup>108</sup>	
80	100	50	PSS(1,4)/H <sub>3</sub> (12%) <sup>108</sup>	
30	0	0.035	Nafion®/TEOS/ TMDES(50/40/10) <sup>235</sup>	
90	0	1.8		
25	80	3	PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 500% en moles <sup>118</sup>	
25	80	22	PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1000% en moles <sup>118</sup>	
25	80	45	PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 500% en moles/SPSF(70%) <sup>118</sup>	
25	80	70	PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1000% en moles/SPSF(36%) <sup>118</sup>	
21	10	0.5	NafionTM/SiO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>244</sup>	1

88	10	0.6		1.1
21	10	0.5	NafionTM/7SiO <sub>2</sub> -2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZrO <sub>2</sub> <sup>244</sup>	1
49	10	0.6		1.05
107	10	0.7		
80	0	7,5	SAPBI(-SO <sub>3</sub> H 41%) 4,6 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>18</sup>	
90	0	9		
100	0	12		
105	0	13		
115	0	15		

## Polyimides

60	100	3	PBI-BS	0.46
70	100	2.5		0.36
80	100	2.5		0.31
90	100	2.5		0.83
100	100	1		
110	100	1		
120	100	1		
50	30	1	NTDA-DAPPS <sup>54</sup>	0.25
50	40	2		0.25
50	50	3		0.23
50	60	6.5		0.325
50	70	10		0.33
50	80	20		0.57
50	90	35		
50	95	50		
50	100	180		1.7
90.5	100	350		1.75
79	100	280		1.56
67	100	220		1.47
49.5	100	180		1.5
34.5	100	145		1.32
50	30	1	NTDA-ODADS/ODA (3/1) <sup>54</sup>	0.25
50	40	2		0.25
50	50	6		0.46
50	60	10		0.5
50	70	18		0.6
50	80	23		0.66
50	100	200		1.9

79	100	190		1.05
67	100	170		1.13
50	100	130		1.08

## **Annexe 2 : Plans des différents éléments des cellules de mesure de conductivité et des électrodes**



## Annexe 3 : Préparation de films de Nafion® chargés d'acide phosphatoantimonique

Nous avons obtenu par coulage des films de Nafion® chargé en acide phosphatoantimonique ( $H_3$ ) avec une répartition homogène des charges.

- Protocole expérimental

La membrane est élaborée à partir d'une solution de Nafion®, à 5% en poids dans un mélange d'alcools aliphatiques et de 10% d'eau, avec un solvant à haut point d'ébullition, le DMSO dans notre cas, à laquelle nous ajoutons  $H_3$ . Nous mélangeons 0,34 g de Nafion® (7,8 mL de la solution à 5% en poids, de densité 0,874) avec 5 mL de DMSO. La solution est agitée pendant 15 min puis soumise pendant 8 h aux ultrasons qui en élève la température à 60°C. Puis nous dégazons sous vide et nous coulons la suspension dans un anneau de verre avec une base en papier d'aluminium téflonisé. Nous laissons reposer dans une étuve à 77°C pendant 15 h. Nous montons la température à une vitesse de 10°C/30 min jusqu'à 150°C. Le tout est laissé à refroidir dans l'étuve jusqu'à température ambiante. Ensuite, nous décollons la membrane de l'anneau et la lavons 4 fois avec de l'eau à 80°C pour éliminer l'excès de solvant. Pour s'assurer de la complète conversion de la membrane sous sa forme acide, nous traitons la membrane avec de l'acide nitrique à 2 mol·L<sup>-1</sup> bouillant pendant 2 h, suivi d'une extraction à l'eau chaude au soxhlet pendant 24 h. Enfin, la membrane est stockée dans l'eau distillée à température ambiante. L'homogénéité de la répartition de particules de  $H_3$  a été vérifiée par MEB et analyse X.

Nous avons choisi les conditions expérimentales, comme les quantités de chaque constituant, le temps d'agitation, le dégazage, la vitesse de chauffage, etc. en fonction des critères suivantes :

- L' $H_3$  présente une structure lamellaire, une large distribution de tailles de particule et une forte tendance à s'agréger en présence d'eau. Pour cette raison, nous avons décidé de sélectionner les particules les plus petites en broyant manuellement dans un mortier d'agate, avant de tamiser avec un système de vibration mécanique, assurant ainsi une taille de particule inférieure ou égale à 25 µm.
- Nous avons évalué la décantation des particules de  $H_3$  dans différents milieux qui interviennent lors de l'élaboration de la membrane : le DMSO (0,034 g de  $H_3$  dans 5 mL de DMSO), la solution de Nafion® (0,0131 g de  $H_3$  dans 3 mL de la solution) et l'eau (0,075 g  $H_3$  dans 3 mL d'eau). Après mélange et agitation des quantités correspondantes, nous les avons laissé reposer pendant une nuit et le lendemain nous avons

comparé les trois flacons. Dans tous les cas, nous observons la décantation des particules de  $H_3$ , que nous redispersons facilement par agitation. A partir de ce résultat, nous avons décidé d'ajouter une étape d'agitation sous ultrason pendant les premières 8 h du processus d'évaporation.

- Tenue mécanique

Nous effectuons des analyses mécaniques dynamiques. L'analyse consiste à appliquer à l'échantillon une déformation  $\varepsilon$  associée à la contrainte  $\kappa$ . La déformation imposée suit une loi sinusoïdale d'amplitude  $\varepsilon_0$ , et la contrainte subie par l'échantillon suit alors les mêmes variations sinusoïdales avec une amplitude  $\kappa_0$  et un déphasage  $\delta$ . L'analyse donne accès au module  $E'$  caractéristique de l'énergie stockée élastiquement lors de la déformation, à  $E''$  le module de perte associé à l'énergie dissipée sous forme visqueuse, et à la tangente à l'angle de perte  $\delta$ . Le module complexe est défini par  $E^* = E' + iE'' = (\kappa_0/\varepsilon_0)e^{i\delta}$ .

La courbe du module  $E'$  évolue en fonction de la température. A basse température, la courbe présente un plateau vitreux de l'ordre du GPa pour un grand nombre de polymères : les mouvements moléculaires sont alors limités aux vibrations et rotations à très courte distance. Ce plateau est suivi d'une zone de transition pour laquelle le module chute brutalement à cause de l'augmentation des mouvements segmentaires, et qui permet de déterminer la  $T_g$  par lecture du point d'inflexion de la courbe. Le plateau qui suit est dénommé caoutchoutique. Sa valeur dépend du taux de cristallinité et du taux de réticulation, il est suivi d'une zone d'écoulement visqueux. Il est à noter que faire varier la fréquence de sollicitation ou la température a un effet analogue sur la réponse du polymère : il existe ainsi un principe d'équivalence temps/température.

Les essais mécaniques dynamiques, en fonction de la température, sont réalisés avec un appareil DMA Q-800 et traités avec le logiciel Universal Analysis 2000 de TA Instruments. Les tests ont été réalisés en traction aux petites déformations, en restant dans le domaine de viscosité linéaire de l'échantillon. L'amplitude est de 0,05% et la fréquence de 1 Hz. La température est montée de 25°C jusqu'à 140°C à une vitesse de 3°C·min<sup>-1</sup> pour la plupart de nos échantillons. Les échantillons sont des films dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,1 à 0,2 mm, la largeur de 5 mm et la longueur de 10 mm.

L'effet de la charge sur l'évolution du module de conservation ( $E'$ ) en fonction de la température, est observé par déformation en DMA. Le tableau suivant montre les valeurs du module de conservation à deux températures différentes (80°C et 100°C). Les mesures sont réalisées avec des films humides.



Tableau annexe 3: Comparaison du module de conservation (E') à 80°C et 100°C.

	E' à 80°C/MPa	E' à 100°C/MPa
Nafion®117	115	33
Avec 10%H <sub>3</sub> en poids	185	98
Avec 24%H <sub>3</sub> en poids	327	155

H<sub>3</sub> provoque une nette amélioration de la tenue mécanique du Nafion® par rapport au produit commercial à la fois sur la valeur du module et cela sur une large plage de température. Le module étant multiplié par environ 5, on peut envisager une diminution de l'épaisseur de la membrane par le même rapport.

- Conclusions

Cette étude des membranes composites Nafion®/H<sub>3</sub> est encourageante. Les températures de début de dégradation sont sensiblement les mêmes que pour le Nafion®117. Nous avons un gain en rétention d'eau. Nous avons déjà observé ce phénomène avec des conductivités élevées dès les bas taux d'humidité. Nous avons un gain en tenue mécanique. Une conductivité du même ordre de grandeur que celle du Nafion® (20 mS·cm<sup>-1</sup> à (20°C, 98%HR)) et le renforcement simultané des propriétés mécaniques, permettant la diminution de l'épaisseur de la membrane, devrait augmenter les performances de la pile à combustible.

Lors du fonctionnement de la pile, il peut se produire un assèchement amorcé sur la surface de la membrane en contact avec l'anode. Or, notre membrane composite présente une couche plus riche en charge H<sub>3</sub> sur une de ces faces (côté où se produit une inévitable légère décantation). La réalisation d'une pile associant l'anode à la couche riche en H<sub>3</sub> d'une telle membrane pourrait permettre de réduire cet assèchement. On conserverait ainsi de bonnes propriétés de conduction dans toute l'EME.

- Réacteur haute pression pour la dissolution de Nafion®

Afin de dissoudre du Nafion®, pour préparer notamment des films avec H<sub>3</sub>, nous avons modifié un réacteur Parr (pression de sécurité 207 bars, volume 300 mL soit 200 mL utile) avec :

- un doigt pour un thermocouple,
- un disque de rupture avec un tube de guidage,
- une vanne avec un manomètre 250 bars.

La maîtrise des solutions de Nafion® est indispensable car il subsiste des doutes sur les solutions commerciales et leur prix sont prohibitifs bien plus que pour les membranes. La suite de nos travaux ne peut être rigoureuse qu'avec une connaissance totale des solutions utilisées.

## Résumé

---

Les travaux présentés sont une contribution à l'étude des polyélectrolytes pour piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Ils s'appuient sur deux outils d'investigation, l'étude de molécules modèles et des mesures précises de conductivité.

Sur le plan des matériaux, l'optimisation du protocole de sulfonation de polysulfones a permis de réduire voire d'éliminer les coupures de chaîne tout en obtenant des taux de sulfonation reproductibles. Il est ainsi possible d'améliorer les propriétés mécaniques des membranes denses élaborées à partir de ces polyélectrolytes avant test en pile d'EME (Électrode/Membrane/Électrode). En parallèle, la fonctionnalisation de silicium microporeux a permis de préparer des polyélectrolytes bénéficiant de la tenue mécanique du séparateur de silicium.

Sur le plan des caractérisations physicochimiques et électrochimiques, les molécules modèles, porteuses des mêmes fonctions et groupes que ceux des polymères associés, permettent d'amplifier les réponses à des sollicitations électrochimiques ou thermiques. En ce sens, elles simulent un vieillissement accéléré des polyélectrolytes. Enfin, les mesures de conductivité apportent un éclairage nouveau sur cette caractérisation. Le système de mesure mis au point permet d'obtenir des valeurs de conductivité dans une large gamme de température et d'humidité relative et ce avec une incertitude réduite.

**Mots clés :** polyélectrolyte, pile à combustible, mesures de conductivité ionique, molécule modèle, voltamétrie cyclique, température de dégradation, polysulfones sulfonés, taux de sulfonation, silicium microporeux fonctionnalisé.

## Abstract

---

The research works reported in the manuscript are a contribution to the study of polyelectrolytes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). They are supported by two investigation tools, i.e. the study of model molecules and accurate conductivity measurements.

With regard to the material science domain, the optimization of polysulfone sulfonation procedure allows chain breakings to be reduced and even eliminated while obtaining reproducible sulfonation degrees. It is thus possible to improve the mechanical properties of the dense membrane elaborated with these polyelectrolytes before performing the tests on the MEA (Membrane Electrode Assembly). In parallel, the fonctionnalisation of microporous silicon made it possible to prepare polyelectrolytes reinforced by the mechanical strength of the silicon separator.

With regard to the physicochemical and electrochemical characterizations, the model molecules, with the same functions and groups than for associated polymers, make it possible to amplify the electrochemical or thermal phenomena vs. the corresponding polymers. Thus, they simulate an accelerated ageing of the polyelectrolytes. The development of a new conductivity measurement set allows conductivity to be obtained with a great accuracy, in a wide range of temperature and relative humidity.

**Keywords:** polymer electrolyte, fuel cell, ionic conductivity measurements, model molecule, cyclic voltammetry, degradation temperature, sulfonated polysulfone, sulfonation degree, functionalized microporous silicon.